ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · G. JOOS · F. SIMON

23. BAND, HEFT 3/4

MIT 54 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1933 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben November 1933

Printed in Germany

Z. physikal. Ch. (B)

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten.

Otto Stelling, Untersuchungen über die *K*-Röntgen-Absorptionsspektren von Stereoisomeren Verbindungen I: XII. Über den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und *K*-Röntgenabsorptionsspektren. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 22. 9. 33.)

Fritz Victor Lenel, Über die Adsorptionswärme von Edelgasen und Kohlendioxyd an Ionenkristallen. (Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 5. 10. 33.)

W. Kemula und *St. Mrazek*, Mechanismus der Photopolymerisation des Acetylens. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 5. 10. 33.)

W. Büssem, *P. Günther* und *R. Tubin*, Die Struktur des Thallorhodanids und des Kaliumrhodanids. (Eingegangen am 21. 9. 33.)

H. Dünwald und *C. Wagner*, Methodik der Messung von Diffusionsgeschwindigkeiten bei Lösungsvorgängen von Gasen in festen Phasen. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 29. 9. 33.)

H. H. von Baumbach und *C. Wagner*, Die elektrische Leitfähigkeit von Nickeloxyd. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 29. 9. 33.)

Fortsetzung: 3. Umschlagseite

Molrefraktion in verdünnten Lösungen.

2.[1]) Mitteilung[2]): Die interferometrische Präzisionsmessung der Brechungsindices.

Von

W. Geffcken und A. Kruis.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 7. 33.)

Es wird ein Interferometerverfahren zur Präzisionsmessung von Brechungsindexdifferenzen (Lösung gegen Lösungsmittel) beschrieben, deren absolute Genauigkeit von $0{\cdot}0_6 5$ bei den konzentriertesten (2 norm.) bis etwa $0{\cdot}0_7 3$ für die verdünntesten ($< 0{\cdot}1$ norm.) Lösungen ansteigt.

Zeichenerklärung.

C_v = Volumenkonzentration (Äquivalente/1000 cm³ Lösung).

C_g = Gewichtskonzentration (Äquivalente/1000 g H_2O).

$\Delta n = n - n_0$ = Brechungsindex$_{\text{Lösung}}$ — Brechungsindex$_{\text{Wasser}}$.

V = Fehler.

Φ = Scheinbares Molvolumen des gelösten Stoffes.

R = Äquivalentrefraktion.

$\Pi = \frac{1000}{C_v}\left(\frac{n^2-1}{n^2+2} - \frac{n_0^2-1}{n_0^2+2}\right)$ sei als Brechungsfunktion bezeichnet.

$\varphi_0 = \frac{n_0^2-1}{n_0^2+2}$.

1. Einleitung.

Die vorliegende Arbeit schliesst unmittelbar an die 1. Mitteilung an[1]), in welcher eine Methode zur Bestimmung der Dichtedifferenz Δd zwischen verdünnter Lösung und Wasser angegeben wurde. Zur Bestimmung der entsprechenden Brechungsindexdifferenz Δn kam bei der erforderlichen Genauigkeit (siehe S. 177) nur eine interfero-

[1]) 1. Mitteilung: W. Geffcken, Ch. Beckmann und A. Kruis, Z. physikal. Ch. (B) **20**, 398. 1933 (XXIII). [2]) Zugleich XXIX. Mitteilung der aus dem Münchener Physikalisch-Chemischen Institut hervorgegangenen „Refraktometrischen Untersuchungen". — Von früheren Mitteilungen werden hier zitiert: IX. H. Kohner, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 427. 1928. X. W. Geffcken und H. Kohner, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 456. 1928. XI. W. Geffcken, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 81. 1929. XIV. K. Fajans und H. Kohner, Z. physikal. Ch. (A) **147**, 241. 1930. XIXa. W. Geffcken, Z. Elektrochem. **37**, 233. 1931. XXI. K. Fajans, P. Hölemann und Z. Shibata, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 354. 1931. XXVI. A. Kruis und W. Geffcken, Z. physikal. Ch. (A) **166**, 16. 1933.

metrische Methode in Frage, wie sie ja im Prinzip bereits von früheren Autoren angewendet wurde[1]). Es galt dabei zwei Aufgaben zu lösen:

1. Die Ordnung der beobachteten Interferenzen zu bestimmen;

2. die Bruchteile der Streifenverschiebung möglichst exakt festzustellen.

Ersteres wird meistens[2]) auf die bekannte Weise durch Verwendung von weissem Licht und Beobachtung des achromatischen Streifens erreicht, wobei jedoch die verschiedene Dispersion von Lösung und Kompensator[3]) berücksichtigt werden muss und durch die mechanische Konstruktion des letzteren der Messbereich beschränkt wird.

Die Genauigkeit interferometrischer Messungen hängt bekanntlich von der optischen Weglänge im zu untersuchenden Medium (= Kammerlänge) ab, so dass es z. B. bei Gasen möglich ist, durch Verwendung von 1 m langen Kammern eine Genauigkeit des Δn von 10^{-8} zu erzielen. Doch geht bei dem gebräuchlichen Haber-Löweschen Interferometer[4]) diese Steigerung der absoluten Genauigkeit auf Kosten des Konzentrationsmessbereiches (vgl. Tab. Zeiss Mess. Nr. 320/v), da nämlich maximal etwa 2500 Trommelteile (T.T.) entsprechend etwa 80 Interferenzstreifen zur Verfügung stehen. Die Ablesegenauigkeit beträgt höchstens $\pm {}^1/_2$ T.T., so dass also Δn bestenfalls auf ${}^1/_{50}$ % genau bestimmt werden kann. Nun hängt aber für ein gegebenes gelöstes Salz die Genauigkeit der scheinbaren Molrefraktion R in erster Näherung nur von der prozentualen Genauigkeit von Δn ab.

Aus der Grundgleichung [vgl. XI, S. 95, Gleichung (11)]

$$R = \varphi_0 \Phi + \frac{10^3}{C_v}\left(\varphi'_0 \Delta n + \frac{\varphi''_0}{2}(\Delta n)^2\right) \tag{1}$$

ergibt sich nämlich

$$\frac{\partial R}{\partial \Delta n} = \frac{10^3}{C_v}(\varphi'_0 + \varphi''_0 \Delta n) \;(=)\; \frac{R - \varphi_0 \Phi}{\Delta n}, \tag{2}$$

$$\frac{\partial R}{\frac{\partial \Delta n}{\Delta n}} = R - \varphi_0 \Phi. \tag{2a}$$

---

[1]) A. Borgesius, Wied. Ann. **54**, 233. 1895. D. Dijken, Z. physikal. Ch. **24**, 81. 1897. W. Hallwachs, Wied. Ann. **47**, 380. 1892; **53**. 1. 1894. A. E. Prodsky und I. M. Scherschewer, Z. physikal. Ch. (A) **155**, 417. 1931. [2]) Z. B. im Haber-Löweschen Interferometer, dessen Kenntnis hier vorausgesetzt wird. [3]) Hallwachs, loc. cit., G. Karagunis, A. Hawkinson und G. Damköhler, Z. physikal. Ch. (A) **151**, 433. 1930. [4]) F. Weigert, Opt. Meth. d. Chem. Leipzig 1927, S. 457.

Die rechte Seite der Gleichung (2a) ist nur wenig von der Konzentration abhängig und besitzt z. B. für KCl einen Wert von etwa 6 cm³. Dies ergibt für das Zeiss'sche Instrument eine maximale[1]) Genauigkeit für R von 0·0012 cm³.

Nun ist jedoch zur Feststellung von Konzentrationsgängen der Refraktion unterhalb 1 norm. und insbesondere zur Bestimmung der Moldispersion eine Genauigkeit von wenigen Einheiten der 4. Dezimale innerhalb eines grösseren Messbereiches erwünscht, was also eine Messung von Interferenzen mindestens 150. Ordnung erfordert.

Arbeitet man mit monochromatischem statt weissem Licht, so wird der Messbereich praktisch unbeschränkt[2]), falls man die Ordnung auf anderem Wege gesondert bestimmt. Bei unserer Methode geschieht dies mit einer kürzeren Hilfskammer[3]). Zur Kontrolle wurde bei einigen Messungen an verdünnten Lösungen die Methode des achromatischen Streifens benutzt. Zur Messung mit monochromatischem Licht, wobei also nur die Streifenbruchteile bestimmt werden, dienen folgende Kammern.

Eine Kammer von 10 cm Länge gestattet Lösungen unter 1 norm. mit einer Genauigkeit des Δn von $0·0_6 1$ zu messen. Zur Untersuchung von Lösungen unter 0·05 norm. wird eine Kammer von 50 cm Länge benutzt, bei der eine Einstellgenauigkeit der Streifenbruchteile von $^1/_2$ T.T. einer Genauigkeit des Δn von etwa $0·0_7 2$ entspricht. Eine solche Genauigkeit erfordert jedoch besondere Massregeln zur Konstanthaltung der Temperatur und der Konzentration der Lösung.

2. Konstruktion der Apparatur.

Bisher waren die Kammern in einen mit Wasser gefüllten Temperiertrog gesetzt worden, wobei auch die zur Erzeugung des Vergleichsspektrums notwendigen Strahlenbündel durch das Wasser im Trog laufen mussten. Je länger nun dieser Weg im Temperierwasser wird, um so mehr schwanken bekanntlich die Streifen hin und her, so dass eine Vergrösserung der optischen Kammerlänge über 10 cm keinen Zuwachs an Genauigkeit mehr bringt. Aus diesem Grunde liessen wir unsere Vergleichsstrahlen statt durch Wasser durch Luft gehen.

---

[1]) Die obenerwähnte Genauigkeit von $^1/_{50}$% gilt natürlich nur für volle Ausnützung des Kompensators, d. h. bei gegebener Kammer für eine Konzentration. Wünscht man mit der gleichen Kammer n-mal kleinere Konzentrationen zu messen, so sinkt die prozentuale Genauigkeit auf den n-ten Teil. [2]) Man gelangt z. B. ohne Schwierigkeiten zu Interferenzen der 4000. Ordnung (vergl. S. 180, Anm. 1) entsprechend etwa 120000 T.T. bei einer Einstellgenauigkeit von etwa $\pm ^1/_2$ T.T. [3]) W. Geffcken (XIXa), A. Kruis und W. Geffcken (XXVI).

Die Temperierung der Probe liess sich sowohl technisch einfacher als auch wirksamer erreichen durch Benutzung eines vom Temperierwasser durchflossenen allseitig geschlossenen Metallmantels grosser Wärmekapazität. Auf diese Weise gelingt die Temperierung auch für Kammern von 50 cm Länge in etwa 10 Minuten und die Interferenzstreifen sind, unabhängig von der Kammerlänge, vollkommen ruhig und sehr scharf zu erhalten. Allerdings bereitete die Ausführung anfangs sehr grosse technische Schwierigkeiten, da wir versuchten, die Kammerhälften als zylindrische Bohrungen in einem massiven Metallkern auszubilden. Es gelang nämlich nicht, diese Bohrungen zuver-

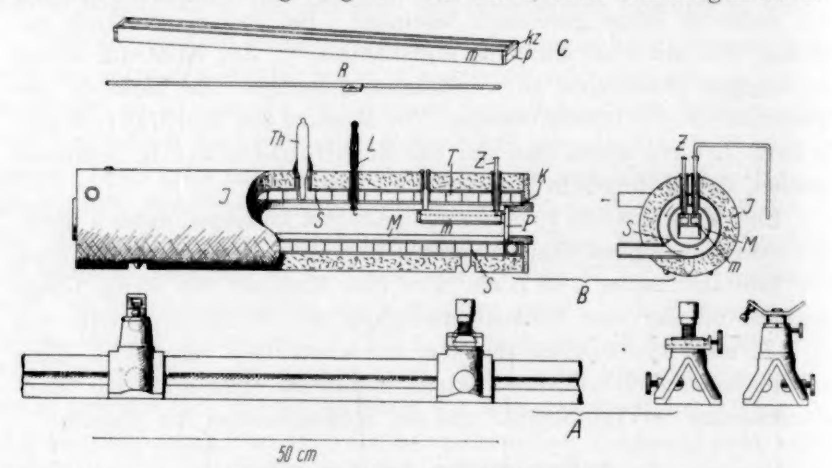


Fig. 1. *A* Justiereinrichtung des Temperiermantels. *B* Temperiermantel mit eingesetzter 10 cm-Kammer. *C* 50 cm-Kammer mit Rührer.

lässig zu vergolden. Auch mehrere Versuche mit Einziehen von Glasröhren waren erfolglos. Erst die nachfolgend beschriebene Konstruktion[1]) entsprach unseren Anforderungen.

Sie sei hier an Hand der Fig. 1 erläutert. In dem Kupferrohr *K* sitzt ein viereckig ausgefräster Messingkern *M*. Das Kupferrohr befindet sich in einem Temperiermantel *T*. Die Spirale *S* gewährleistet eine Zirkularströmung des Temperierwassers eines auf $^1/_{100}°$ konstanten Thermostaten. Mit dem Thermometer *Th* kann die Temperatur des Apparates kontrolliert werden. Eine 2 cm dicke Korkisolation *J* bildet einen wirksamen Wärmeschutz gegen die Aussenluft. In den Aus-

[1]) Die Herstellung des Apparates erfolgte im wesentlichen durch die Ertelwerke, A.-G. für Feinmechanik in München.

schnitt des Messingkernes lassen sich die sorgfältig eingeschliffenen Messkammern m einschieben.

Den Abschluss der Stirnseiten des Messingkernes bilden zur thermischen Isolierung zwei in Hartgummi gefasste Planscheiben P. Zwecks Justiermöglichkeit sitzt der Mantel mit drei Spitzen auf zwei einstellbaren Reitern. Es lassen sich Kammern bis zu 50 cm Länge in ihn einschieben. Unsere Messkammern gleichen im wesentlichen den üblichen Interferometerkammern. Sie sind aus massivem Messing gefräst. Die Klötzchen kz sind mit einer Zwischenschicht von Picein aufgeschraubt. Von einer Vergoldung, mit der wir bei anderen Kammern schlechte Erfahrungen gemacht hatten, wurde abgesehen. Statt dessen wurden die Kammern mit Metallfolien ausgelegt, welche an den Stirnseiten angelötet wurden. Für die Wasserseite diente reinstes Zinn, für die Lösungsseite kam bei der 10-cm-Kammer Platin, bei der 50-cm-Kammer eine Kombination von Gold in der Mitte und Platin an den Enden[1]) zur Verwendung. (Dicke der Folien etwa 0·07 mm.)

Die möglichst keilwinkelfreie Ausrichtung der mit Picein aufgekitteten beiden Planscheiben p und die Justierung (vgl. S. 183) der Messkammer zum Strahlengang geschah mit Hilfe eines Gaussschen Okulars mit Fadenkreuz, das gegen das Okular unseres Beobachtungsfernrohres ausgetauscht werden konnte. Da das Füllen der Kammer kontinuierlich erfolgen muss (vgl. 1. Mitteilung), wobei die zu untersuchende Lösung zweckmässig durch Ansaugen aus einem Vorratsgefäss eingefüllt wird, so muss die Kammer luftdicht in dem Mantel sitzen. Man erreicht dies leicht durch Abdichten mit einer bei etwa 50° schmelzenden Mischung von Paraffin und Vaseline. Da die Zuführungsröhrchen Z etwa 4 mm in die Kammer hineinragen, wird eine Berührung der Füllungen mit der Messingdecke vermieden. Zur Homogenisierung der Proben in der 50-cm-Kammer erwies sich eine Rührung als notwendig, die durch Schwimmer R aus dünnem Glasrohr erzielt wurde. Die Betätigung dieser Rührer geschieht durch die Platinstäbchen L[2]).

---

[1]) Dies war erforderlich, da bei der zur Lötung notwendigen hohen Temperatur Gold schmilzt bzw. sich mit dem Lot legiert, während Platin allein so stark arbeitet, dass sich Falten in der Folie bilden, wodurch in dem spröden Metall leicht Risse entstehen. Die Ausführung der recht schwierigen Lötarbeit erfolgte vorzüglich durch Herrn L. Oppenrieder, Goldschmied in München.

[2]) Die Endablesung erfolgt, wenn weiteres Rühren keine Veränderung des Wertes erkennen lässt.

Als Interferometer wählten wir ein älteres Modell des Zeiss'schen Laboratoriumsinterferometers, dessen Justierung auf einer optischen Bank möglich ist. Bei der Beobachtung von Interferenzen so hoher Ordnung, wie sie sich bei unseren Messungen ergeben, ist es unumgänglich notwendig, Linienspektren zu verwenden. Als Lichtquellen dienen deshalb GEISSLER-Röhren mit Helium-, Wasserstoff-, Quecksilber- und Cadmiumfüllung, deren Linienspektren[1]) mit Hilfe eines primitiven Monochromators auf den Spalt abgebildet werden. Selbst bei der violetten Heliumlinie (4471·48 Å) betrug der Einstellfehler weniger als 1 T.T.

3. Ausführung einer Messung.

Die beiden Kammerseiten werden durch Ansaugen aus Vorratsgefässen mit Wasser[2]) bzw. Lösung[3]) gefüllt. Nach etwa drei- bis viermaligem Füllen und vollständigem Entleeren der Kammerhälften kann mit der eigentlichen Messung begonnen werden. Die Temperierung einer Probe erfolgt in etwa 10 Minuten. Nach der Ablesung saugt man neue Lösung und neues Wasser in die Kammer und wiederholt die Füllung, bis mehrere aufeinander folgende Proben die gewünschte Konstanz aufweisen. Vor und nach jeder Messung wird der Luftwert — das ist die Stellung des Kompensators ohne Kammer — nachgeprüft. Ausserhalb der Kammer wird die von den Strahlenbündeln durchlaufene Luft zweckmässig mit einem Rohr aus Pappe gegen Zirkulationsströmungen geschützt. Der Wasserwert, das

[1]) Die einzelnen Heliumlinien waren nicht von gleicher Brauchbarkeit. Z. B. wurden die Interferenzbilder für die Heliumlinie D_3 bei Beobachtung in 3000. Ordnung merklich verschwommen, während sie für die Linie 546·073 mμ selbst bei 10000. Ordnung keine Verminderung der Schärfe aufwiesen. Dubletts lassen sich dann gut ausmessen, wenn zufällig die Differenz der Ordnungen sich wenig von einer ganzen Zahl unterscheidet, so dass sie durch Drehung des Kompensators noch rückgängig gemacht werden kann. [2]) Bei unseren Messungen mit der 50-cm-Kammer konnten wir bei Verwendung von ausgekochtem Wasser einen starken Gang (grösser als $^1/_2$ Streifen) in den abgelesenen Werten feststellen, der erst nach einem mehr als halbstündigen Rühren unter unsere Messfehler sank und auf die Auflösung von Luft zurückzuführen ist. Wir verwendeten deshalb ein bei 25° mit Luft annähernd gesättigtes Wasser, welches natürlich auch zur Herstellung unserer Lösungen diente. Nur bei hohen Konzentrationen macht sich ein Aussalzeffekt durch Bildung kleiner Luftblasen bemerkbar, der indes wegen der in diesem Falle geringeren erforderlichen Absolutgenauigkeit nicht stört (vgl. G. KARAGUNIS, A. HAWKINSON und G. DAMKÖHLER, Z. physikal. Ch. (A) **151**, 433. 1930, Fig. 4). [3]) Wegen Herstellung der Lösungen vgl. loc. cit., S. 409.

ist die Kompensatorstellung, wenn beide Kammerhälften mit Wasser gefüllt sind, wird von Zeit zu Zeit kontrolliert. An die Messung in der langen Kammer schliesst sich die Bestimmung der Ordnung der Interferenzen mit einer Hilfskammer an.

4. Bestimmung der Ordnung der Interferenzen.

Die Ordnung der Interferenzen wird nach dem Prinzip einer Zähluhr bestimmt, bei welcher ja jeder einzelne Zeiger nur Bruchteile der jeweils höheren Einheit angibt. Dementsprechend werden Kammern von 1, 10 und 50 cm Länge verwendet, was einer Erhöhung der Ordnung der Interferenzen und damit einer Steigerung der Genauigkeit im Verhältnis von 1 zu 10 zu 50 entspricht. Da in der einzelnen Kammer die Streifenzahl auf 0·02 genau messbar ist, so lässt sich aus einer solchen Messung die Streifenzahl für eine f-mal längere Kammer auf $f \cdot 0{\cdot}02$ genau berechnen, d. h. bei den benutzten f-Werten von 10 bzw. 5 ergibt sich aus der Messung mit einer Kammer die Ordnung in der nächstlängeren Kammer mit genügender Sicherheit.

Die Bestimmung der Ordnung in der kürzesten (1-cm-) Kammer erfolgte nach dem Prinzip der „Drehkammer“[1]. Die Ausführung der eben erwähnten Berechnung erfordert bei hohen Streifenzahlen eine genaue Kenntnis des Verhältnisses der Kammerlängen $f = \frac{l_2}{l_1}$[2]. Da die erforderliche Genauigkeit mechanisch nicht sicher zu erreichen ist[3], präzisiert man das mechanisch bestimmte f zweckmässig auf optischem Wege: Man berechnet hierzu für eine gegebene Lösung die Quotienten der Streifenzahlen Q_2 und Q_1 in der langen bzw. kurzen Kammer für zahlreiche und möglichst gleichmässig verteilte Wellenlängen. Die Streifenbruchteile von Q_2 sind durch direkte Messung bekannt, für die ganzen Streifen dagegen kommen wegen der Unsicherheit des mechanisch bestimmten f noch mehrere Werte in Frage. Eine Entscheidung

---

[1] A. Kruis und W. Geffcken (XXVI). [2] l_1 bzw. l_2 sind die wirksamen Längen, die nur bei idealer Planparallelität mit den mechanisch gemessenen übereinstimmen (vgl. S. 184). Eine sorgfältige Justierung der Planplatten ist schon dazu notwendig, dass Vergleichs- und Versuchsstreifen sich an der gleichen Stelle im Okular befinden. [3] Die Länge der 1-cm-Kammer und der 10-cm-Kammer wurde auf 0·002 mm mit einem Zeiss'schen Optometer durch Vergleich mit Endmassen (Hommelwerke, Mannheim) bestimmt. Zur Messung der 50-cm-Kammer diente eine Schublehre mit Nonius, bei der noch $^5/_{100}$ mm geschätzt werden konnten. Für das freundliche Zurverfügungstellen dieser Messinstrumente sei den Ertelwerken bestens gedankt.

ist nun dadurch zu erzielen, dass sich die Quotienten in zusammengehörigen Folgen nahe bei einanderliegender Werte anordnen lassen (vgl. Tabelle 1). Es existiert dann eine einzige Folge f^*, die lediglich eine Streuung (Δf) um einen Mittelwert aufweist, während in allen übrigen Gänge auftreten. Der Mittelwert der hervorgehobenen Folge ist das gesuchte Kammerlängenverhältnis. Die Tabelle 1 ergab sich aus der Messung einer etwa 2 norm. Lösung von $NaCl$, entsprechend 252 ($\lambda = 668$ mμ) bis 408 ($\lambda = 436$ mμ) Streifen in der 1-cm-Kammer. Weitere Zahlenreihen, bei welchen die Gänge immer stärker werden, sind nicht angegeben.

Tabelle 1. Schema zur Bestimmung des Kammerlängen-Verhältnisses.

λ in mμ	f	f^*	$\Delta f \cdot 10^4$	f
667·81	$9{\cdot}9510_0$	$9{\cdot}9549_7$	$+\ 1_0$	$9{\cdot}9589_4$
656·28	$(9{\cdot}9518_7)$	$(9{\cdot}9557_6$	$+11_1)$[1])	$(9{\cdot}9596_5)$
643·85	$9{\cdot}9510_6$	$9{\cdot}9548_7$	$+\ 0$	$9{\cdot}9586_8$
587·56	$9{\cdot}9511_5$	$9{\cdot}9545_5$	$-\ 3_3$	$9{\cdot}9580_0$
579·07	$9{\cdot}9512_0$	$9{\cdot}9546_0$	$-\ 2_7$	$9{\cdot}9580_0$
576·96	$9{\cdot}9513_8$	$9{\cdot}9547_6$	$-\ 1_1$	$9{\cdot}9581_4$
546·07	$9{\cdot}9514_9$	$9{\cdot}9546_7$	$-\ 2_0$	$9{\cdot}9578_5$
508·58	$9{\cdot}9518_7$	$9{\cdot}9548_0$	$-\ 0_8$	$9{\cdot}9577_3$
501·57	$9{\cdot}9523_9$	$9{\cdot}9552_8$	$+\ 4_1$	$9{\cdot}9581_7$
486·13	$(9{\cdot}9527_8)$	$(9{\cdot}9555_6$	$+\ 6_9)$	$(9{\cdot}9583_4)$
479·99	$9{\cdot}9521_4$	$9{\cdot}9548_8$	$+\ 0_1$	$9{\cdot}9576_2$
471·31	$9{\cdot}9525_6$	$9{\cdot}9552_4$	$+\ 3_7$	$9{\cdot}9579_2$
467·82	$(9{\cdot}9526_8)$	$(9{\cdot}9552_9$	$+\ 4_2)$	$(9{\cdot}9579_0)$
447·15	$(9{\cdot}9529_2)$	$(9{\cdot}9554_4$	$+\ 5_7)$	$(9{\cdot}9579_6)$
435·83	$9{\cdot}9524_7$	$9{\cdot}9549_1$	$+\ 0_4$	$9{\cdot}9573_7$

Mittelwert: $9{\cdot}9548_7 \pm 0{\cdot}0002_5$

Um jeden Irrtum auszuschliessen, wurden derartige Schemata für Messungen an verschiedenen Lösungen aufgestellt.

5. Diskussion der Genauigkeit der Methode.

Im Anschluss und unter Bezugnahme auf die 1. Mitteilung, sei die Abhängigkeit der Resultate sowohl von zufälligen als auch von systematischen Fehlern diskutiert.

Wir benutzten die in früheren Arbeiten öfter erwähnte Beziehung

$$R = \varphi_0 (\Phi + \Pi) \quad \text{[vgl. XI, S. 95, (14)]} \tag{3}$$

[1]) Die Klammern deuten an, dass die betreffenden Werte weniger gut abgelesen werden konnten.

wo Φ das scheinbare Molvolumen und Π die Brechungsfunktion bedeutet (vgl. S. 175). Wir benutzen diese Brechungsfunktion in der Form

$$\varphi_0 \Pi = \frac{1000}{C_v}\left(\varphi_0' \Delta n + \frac{\varphi_0''}{2}(\Delta n)^2\right).$$ [1]

Schreibt man (3) in der Form

$$(R - \varphi_0 \Phi)\, C_v = 1000\left(\varphi' \Delta n + \frac{\varphi_0''}{2}(\Delta n)^2\right)$$

und differenziert nach den verschiedenen Parametern, so ergibt sich unter Vernachlässigung von kleinen Grössen 3. Ordnung:

$$\Gamma R = \left\{\varphi_0' \Phi + \frac{\varphi_0''}{\varphi_0'}(R - \varphi_0 \Phi)\right\} \Gamma n_0 + \varphi_0 \Pi \frac{\Gamma C_v}{C_v} + \varphi_0 \Gamma \Phi + 1000\, \varphi_0' \frac{\Gamma \Delta n}{C_v}$$

$$= \underbrace{(0{\cdot}49\, \Phi + 0{\cdot}33\, R)\, \Gamma n_0}_{\Gamma_1} + \underbrace{\varphi_0 \Pi \frac{\Gamma C_v}{C_v}}_{\Gamma_2} + \underbrace{0{\cdot}21\, \Gamma \Phi}_{\Gamma_3} + \underbrace{(R - \varphi_0 \Phi) \frac{\Gamma \Delta n}{\Delta n}}_{\Gamma_4}. \qquad (4)$$

Γ_1: Aus Messungen im hiesigen Institut und aus Literaturwerten ergibt sich eine Unsicherheit des n_0 von etwa $0{\cdot}0_3 2$. Nimmt man einen mittleren Wert der Klammer von etwa 20 cm³ an (KCl), so ergibt sich eine Unsicherheit im Absolutwert für R bis zu $0{\cdot}0_2 4$ cm³.

Γ_2: Nimmt man für die prozentuale Ungenauigkeit der Konzentration einen Wert von 1 : 20000 und für $\varphi_0 \Pi = 6$ cm³ (KCl) an, so wird $\Gamma_2 = 0{\cdot}0_3 2$ [2].

Γ_3: $\Gamma \Phi$ wurde in der I. Mitteilung bereits ausführlich diskutiert, wie ersichtlich, wird der Fehler für R etwa fünfmal kleiner als der Fehler an Φ.

Γ_4: Aus der bekannten Beziehung

$$\Delta n = \frac{\lambda_{\text{vak}}}{l} Q \qquad (5\,\text{a})$$

folgt:

$$\Gamma_4 = \varphi_0 \Pi \left(\frac{\Gamma \lambda_{\text{vak}}}{\lambda_{\text{vak}}} + \frac{\Gamma Q}{Q} - \frac{\Gamma l}{l}\right). \qquad (5)$$ [3]

Bei Benutzung eines Linienspektrums ist für scharfe Linien (vgl. S. 180) $\frac{\Gamma \lambda_{\text{vak}}}{\lambda_{\text{vak}}} < 0{\cdot}0_4 1$ und kann deshalb vernachlässigt werden. $\frac{\Gamma l}{l}$ dürfte bei der von uns verwendeten 10-cm-Kammer kleiner als $0{\cdot}0_3 1$ sein. Hierbei muss jedoch die Kammer auf mindestens $^1/_2$° genau senkrecht zur optischen Achse justiert sein. Bei der ersten Messreihe an KCl, bei welcher uns noch kein Autokollimationsfernrohr zur Verfügung stand, zeigt sich eine Parallelverschiebung gegen die zweite genaue Messreihe (vgl. S. 188).

---

[1] Die Darstellung des Ausdruckes $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} - \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2}$ durch die zwei ersten Reihenglieder der Taylorschen Reihe ist bis $C_v = 1$ völlig ausreichend. Durch eine Konvergenzbetrachtung der Reihe lässt sich zeigen, dass die Summe aller folgenden Glieder ganz innerhalb der Fehlergrenze der Messungen liegt ($\Gamma R < 10^{-5}$ cm³).

[2] Misst man Dichte und Brechungsindex an der gleichen Lösung, so kompensieren sich die durch die Konzentrationsfehler verursachten Ungenauigkeiten von R teilweise und man gelangt zur Formel von H. Kohner, IX, S. 438 (16).

[3] Diese Gleichung findet sich bei Brodsky, loc. cit., S. 421 und wird dort ausführlich diskutiert, so dass wir uns hier auf spezielle Zahlenangaben beschränken können.

Die in einer späteren Arbeit anzugebende, exakte Durchrechnung des Einflusses eines geringen Keilfehlers der Kammer ergibt, dass die wirksame Länge zwischen den mechanisch feststellbaren Extremwerten liegt, welche z. B. bei der verwendeten 10-cm-Kammer sich um nur $0{\cdot}0_23$ mm unterschieden. Für die übrigen Kammern, deren Länge optisch auf 1 : 10000 genau bestimmt wurde, ist der relative Fehler der Kammerlänge etwa 1 : 5000, was bei *KCl* einem Fehler an R von $0{\cdot}001$ cm³ entspricht.

Während die bisher diskutierten Fehler mit Ausnahme von Γ_3 weitgehend unabhängig von der Konzentration sind, muss $\frac{\Gamma Q}{Q}$ als Funktion der Konzentration angegeben werden (siehe Tabelle 2).

Ein Fehler am Brechungsindex kann ausser durch die Ablesefehler noch dadurch entstehen, dass bei sehr konzentrierten Lösungen von Füllung zu Füllung keine völlige Konstanz der Einstellung erzielt wird[1]).

Um Einflüsse von systematischen Fehlern auf den Konzentrationsgang der Refraktion zu untersuchen, sei in Weiterführung der Gleichung (11a) der 1. Mitteilung der Ausdruck für $\Delta\Pi$ gebildet.

$$\left.\begin{aligned}\Delta\Pi &= \frac{1000}{{}^1C_v\varphi_0}\left(\varphi_0'\Delta_1 n + \frac{\varphi_0''}{2}(\Delta_1 n)^2\right) - \frac{1000}{{}^2C_v\varphi_0}\left(\varphi_0'\Delta_2 n + \frac{\varphi_0''}{2}(\Delta_2 n)^2\right)\\ &= \frac{1000}{{}^1C_v\varphi_0}\left(\varphi_0'\Delta_1 n + \frac{\varphi_0''}{2}(\Delta_1 n)^2\right)\left(1 - \frac{{}^1C_v}{{}^2C_v}\,\frac{\varphi_0'\Delta_2 n + \frac{\varphi_0''}{2}(\Delta_2 n)^2}{\varphi_0'\Delta_1 n + \frac{\varphi_0''}{2}(\Delta_1 n)^2}\right)\end{aligned}\right\}. \tag{6}$$

Unter Benutzung von Gleichung (5a) ergibt sich also:

$$\Delta\Pi = \underbrace{\frac{1000}{{}^1C_v\varphi_0}\left(\varphi_0' Q_1\frac{\lambda_{\text{vak}}}{l} + \frac{\varphi_0''}{2}\,\frac{Q_1^2\lambda_{\text{vak}}^2}{l^2}\right)}_{B}\left(1 - \underbrace{\frac{{}^1C_v Q_2}{{}^2C_v Q_1}}_{C}\cdot\underbrace{\frac{1 + \frac{\varphi_0''}{2\varphi_0'}\,\frac{\lambda_{\text{vak}} Q_2}{l}}{1 + \frac{\varphi_0''}{2\varphi_0'}\,\frac{\lambda_{\text{vak}} Q_1}{l}}}_{A}\right). \tag{7}$$

A: Q_2 z. B. $= 2000$, $\lambda_{\text{vak}} = 587$ mμ, $l = 10$ cm, $\frac{\varphi_0''}{2\varphi_0'} = 0{\cdot}15$ also $\frac{\varphi_0''}{2\varphi_0'}\frac{\lambda_{\text{vak}} Q_2}{l} \lesseqgtr 0{\cdot}0_2177$. Da aber $\frac{\varphi_0''}{2\varphi_0'}\frac{\lambda_{\text{vak}}}{l}$ genauer als $0{\cdot}1$% ist, so ist der prozentuale Fehler von A kleiner als $0{\cdot}0_318$%, also zu vernachlässigen.

B: Bestimmend für den systematischen Fehler sind φ_0' und l, deren Gesamtungenauigkeit jedoch noch weniger als $0{\cdot}05$% beträgt (vgl. oben). Da $\Delta\Pi$ zwischen $0{\cdot}1$ und 1 norm. weniger als 6 cm³ beträgt, so ist es durch eine Ungenauigkeit des Klammerausdruckes von $0{\cdot}1$% auf $0{\cdot}003$ genau, was einem Fehler an der Refraktion von weniger als $0{\cdot}0_36$ cm³ entspricht.

C vermag nur in sehr verdünnten Lösungen durch einen falschen Wasserwert einen Gang vorzutäuschen (vgl. Fajans und Kohner, XIV). Die Stärke eines solchen eventuellen Ganges ist in der 6. Spalte von Tabelle 2 angegeben.

[1]) Z. B. betrugen die Schwankungen bei einer $1{\cdot}8$ norm. *NaCl*-Lösung (entsprechend Q etwa 3000) etwa $^1/_{10}$ Streifen. Diese Ungenauigkeit wurde in Tabelle 2 schon berücksichtigt. Da eine einzelne Füllung selbst während $1^1/_2$ stündigem Stehen keine messbare Änderung zeigte, so ist die Dispersion genauer als Tabelle 2 angibt.

Tabelle 2. **Einfluss der optischen Ablesegenauigkeit auf den Wert der Molrefraktion.**

Kammer-länge	C_v	$\frac{\Gamma Q}{Q}$		ΓR in cm^3		ΓR_{max} in cm^3
		Lösung	Wasser	Lösung	Wasser	
1 cm	2	$0\cdot0_31$	$0\cdot0_43$	$0\cdot0_36$	$0\cdot0_32$	$0\cdot0_38$
	1	$0\cdot0_32$	$0\cdot0_45$	$0\cdot0_21_2$	$0\cdot0_33$	$0\cdot0_21_5$
10 cm	2	$0\cdot0_43$	$0\cdot0_53$	$0\cdot0_32$	$0\cdot0_42$	$0\cdot0_32$
	1	$0\cdot0_43$	$0\cdot0_55$	$0\cdot0_32$	$0\cdot0_43$	$0\cdot0_32_3$
	0·1	$0\cdot0_31$	$0\cdot0_45$	$0\cdot0_36$	$0\cdot0_33$	$0\cdot0_39$
	0·01	$0\cdot0_21$	$0\cdot0_35$	$0\cdot0_26$	$0\cdot0_23$	$0\cdot0_29$
50 cm	0·1	$0\cdot0_31$	$0\cdot0_41$	$0\cdot0_36$	$0\cdot0_31$	$0\cdot0_37$
	0·01	$0\cdot0_33$	$0\cdot0_31$	$0\cdot0_22$	$0\cdot0_36$	$0\cdot0_22_6$

Zusammenfassend kann man also sagen:

1. Ein etwaiger durch die diskutierten systematischen Einflüsse hervorgerufener Fehler der Relativwerte der Refraktion bleibt unterhalb $0\cdot001$ cm^3.

2. Der unsystematische Fehler der Relativwerte setzt sich aus dem Fehler der Konzentrationsbestimmung ($\Gamma_2 = 0\cdot0_32$ cm^3) und dem der optischen Ablesung (vgl. Tabelle 2) zusammen. Die resultierende Fehlerfläche ist in Fig. 4 eingetragen und zeigt, wie weit Konzentrationsgänge der Refraktion noch mit Sicherheit festgestellt werden können.

3. Der Fehler am Absolutwert ist wegen Γ_1 (vgl. S. 183) bis zu $0\cdot0_24$ cm^3 höher anzusetzen[2]).

In Wiederholung der Fehlerdiskussion der 1. Mitteilung gilt für die durch die Dichtemessung hervorgerufenen Fehler an R:

1. Systematische Fehler bleiben unterhalb $0\cdot001$ cm^3.

2. Die Fehlerfläche für die unsystematischen Fehler ist in Fig. 4 eingetragen. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass der Konzentrationsverlauf von Φ bei grosser Verdünnung auf Grund theoretischer Gesichtspunkte festgelegt erscheint (siehe S. 191), wodurch in diesem Gebiet[1]) die Fehlerfläche des Refraktionsganges gleich der Fehlerfläche der Π-Kurve ist.

3. Der Fehler am Absolutwert ist innerhalb $0\cdot001$ cm^3 gleich dem des Konzentrationsganges[2]).

---

[1]) Bis zu welchen Konzentrationen der theoretische Ansatz genügend genau erfüllt zu sein scheint, soll an anderer Stelle diskutiert werden. [2]) Für den durch die Analyse der Stammlösung bedingten Fehler am Absolutwert gilt das

6. Messungen an $NaCl$, KCl und NH_4NO_3 und Vergleich mit früheren Ergebnissen.

Mit der beschriebenen Apparatur wurden bis jetzt die Salze $NaCl$, KCl, $SrCl_2$, NH_4NO_3, Na_2SO_4 und $Pb(NO_3)_2$ bei 25° untersucht. Da die vorliegende Arbeit wesentlich methodisch ist, so sei in Fig. 2 als Beispiel für die erzielte Genauigkeit nur eine graphische Darstellung des $\Delta\Pi$ ($=\Pi_0-\Pi$) sowie des $\Delta\Phi(=\Phi-\Phi_0)$ von $NaCl$, KCl und NH_4NO_3 in Abhängigkeit von $\sqrt{C_v}$ gegeben, während eine genaue Zusammenstellung der Messresultate einer späteren Arbeit[1]) vorbehalten bleibt.

Die Differenz zwischen beiden Kurven, mit $\varphi_0 = 0{\cdot}205466$ multipliziert (vgl. Gleichung (3)), entspricht dem Konzentrationsgang der Refraktion, wodurch letzterer mit grosser Deutlichkeit als kleine Differenz zwischen zwei stark veränderlichen, unmittelbarer messbaren Grössen erscheint. In Fig. 3 und 4 sind die bisherigen genauesten älteren Brechungsindexmessungen — auf Π umgerechnet — zum Vergleich mit unseren Messungen aufgetragen. Man ersieht daraus, dass jene Messungen, die bereits für den Verlauf der Π und Φ-Kurven eine Streuung bis zu $^1/_2$ cm^3 zeigen[2]), für die Bestimmung des Refraktionsganges nicht verwendbar sind. Hierauf hat bereits Kohner (IX) hingewiesen und deshalb eine lineare Extrapolation der bei Konzentrationen über 1 norm. feststellbaren Refraktionsgänge auf grössere Verdünnungen vorgezogen, ein Verfahren, das auch in den späteren Arbeiten des hiesigen Institutes mit entsprechendem Vorbehalt[2]) zur Anwendung kam. Bei $NaCl$ und KCl bewirkt diese Extrapolation gegenüber den in dieser Arbeit bestimmten Werten im ganzen Gebiet unterhalb 1 norm. einen Fehler von höchstens 0·03 cm^3, der innerhalb der von K. Fajans und Mitarbeitern[3]) angegebenen Unsicherheit liegt[4]).

bereits in früheren Arbeiten Gesagte (vgl. z. B. H. Kohner, IX). Eine Diskussion der bei den einzelnen Salzen erzielbaren Analysengenauigkeit soll bei der Angabe des Zahlenmaterials erfolgen.

[1]) In dieser Arbeit sollen auch die Moldispersionen und deren Konzentrationsgänge behandelt werden. [2]) Eine Ausnahme machen nur die Werte von A. Brodsky und J. Scherschewer (loc. cit.), die wir zur Übereinstimmung mit unseren Messungen bringen konnten, indem wir jene Werte für $C_v = 0{\cdot}1$ um vier ganze Streifen, für $C_v = 0{\cdot}02$ um einen Streifen verkleinerten (mittlere Kammer). Die Streifenbruchteile wurden als richtig angenommen. Herr Professor Brodsky teilte uns mit, dass seine neueren Messungen zur selben Korrektur führten. [3]) K. Fajans und H. Kohner, XIV. [4]) Die so extrapolierten Werte weichen weniger stark von der neuerdings experimentell bestimmten Kurve ab, als eine Kombination gemessener Π mit berechneten Φ-Werten, falls diese aus dem Verlauf

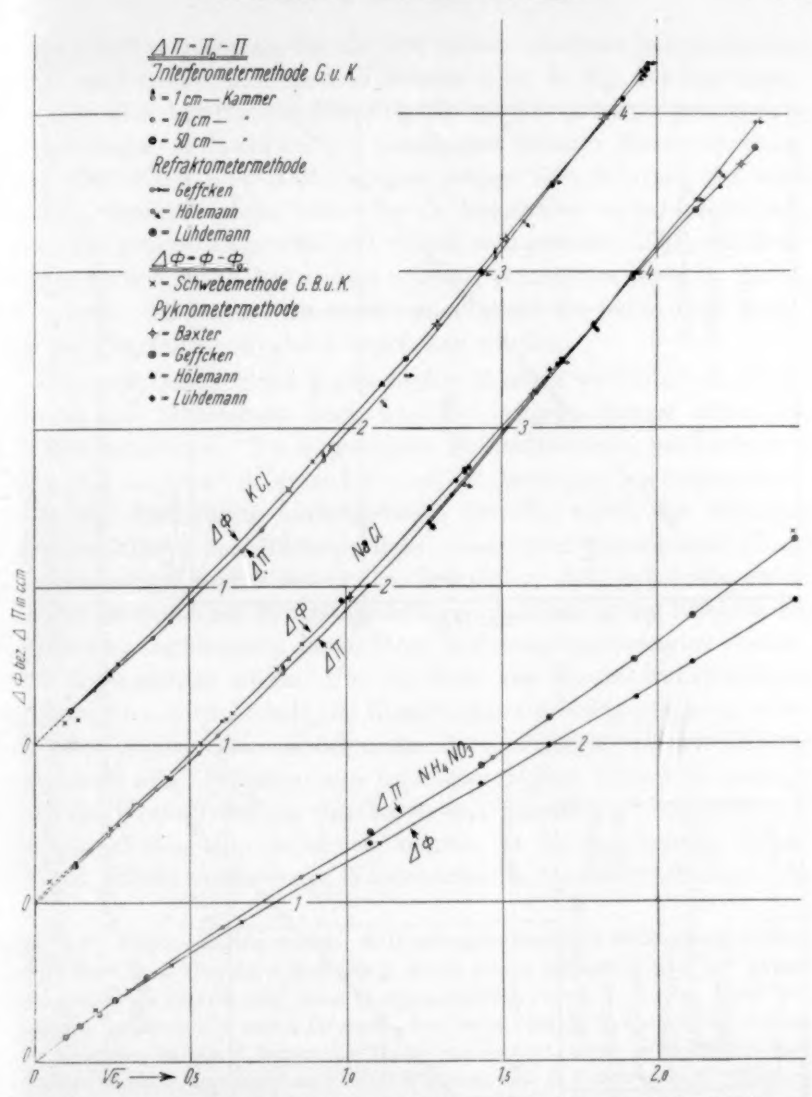


Fig. 2. Konzentrationsabhängigkeit des scheinbaren Molvolumens und der Brechungsfunktion für die Salze $NaCl$, KCl und NH_4NO_3 bei 25·00° C.

Die $\Delta\Pi$-Kurve für $NaCl$ wurde im Interesse der Deutlichkeit um 0·02 cm³ gesenkt. Bei $NaCl$ wurde ein Stück der $\Delta\Pi$-Kurve doppelt gezeichnet, da die neuen Werte gegenüber den von GEFFCKEN und HÖLLMANN angegebenen etwas verschoben sind und zu einem um etwa 0·003 cm³ kleineren Absolutwert der Refraktion führen. Wegen der Literaturangaben vergleiche Fig. 5; G. BAXTER, J. Am. chem. Soc. 38, 70. 1916.

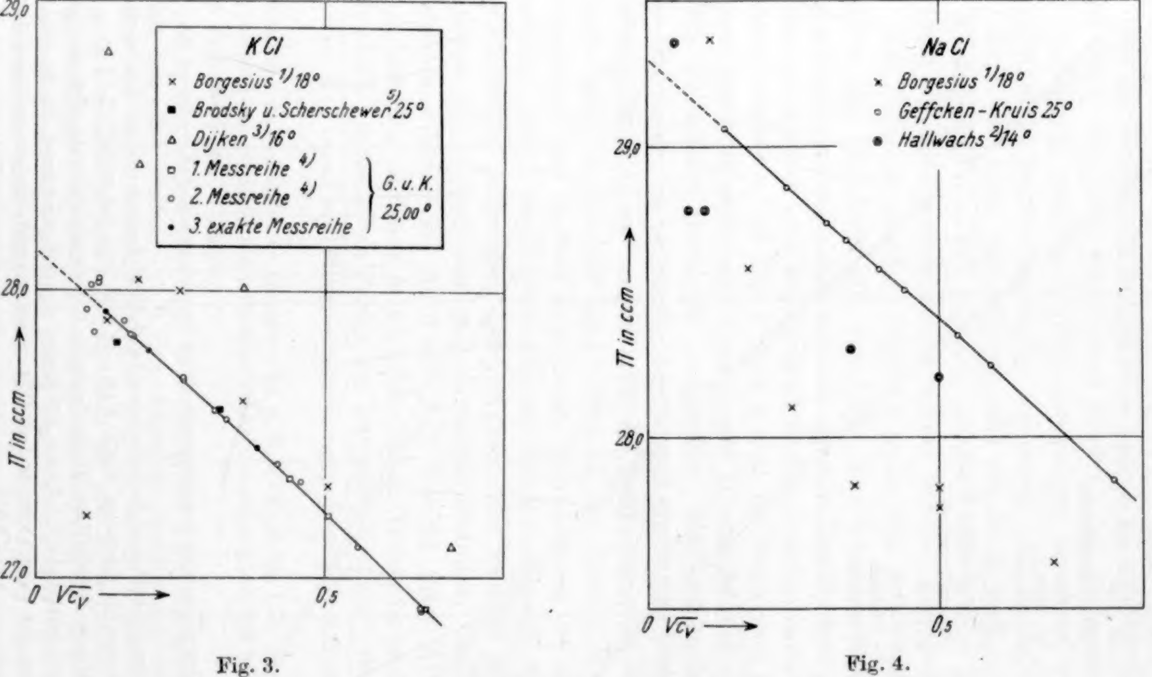


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3 und 4. Vergleich von Brechungsindexmessungen verschiedener Autoren.

---

[1]) A. Borgesius, loc. cit. [2]) W. Hallwachs, loc. cit. [3]) D. Dijken, loc. cit. [4]) Die ersten Messreihen wurden um 0·045 cm^3 verschoben (vgl. S. 183). [5]) A. E. Brodsky und J. M. Scherschewer, loc. cit.

Der Refraktionsgang für die drei Salze, berechnet aus gemessenen Φ- und interpolierten Π-Werten[1]) ist in Fig. 5 aufgetragen. Es ergibt sich hierfür für NH_4NO_3 bis zu den grössten gemessenen Verdünnungen (0·04 norm.) ein annähernd linearer Konzentrationsgang. Bei $NaCl$ und KCl dagegen zeigen sich Maxima bei etwa 1 norm., deren Existenz nicht durch Messfehler vorgetäuscht sein kann. Die genaue Lage wird sich durch eine grössere Zahl von Messpunkten in dem fraglichen Gebiet schärfer präzisieren lassen[2]). Einstweilen muss der Verlauf im verdünnten Gebiet für beide Salze innerhalb der Messfehler als gleich angesehen werden.

Für eine Deutung der beobachteten Maxima wird man die Überlagerung von mindestens zwei, zum Teil entgegengesetzt wirkenden Faktoren annehmen. Die in grösseren Konzentrationen beobachteten Gänge sind bis jetzt[3]) in erster Linie auf die Änderung des Assoziationsgrades der Elektrolyte zurückgeführt worden, wobei der refraktometrische Effekt der Bildung eines assoziierten Ionenpaares durch die gegenseitige Beeinflussung der beteiligten sich nahekommenden Ionen, sowie durch die wenigstens teilweise Aufhebung des Effektes der Wechselwirkung zwischen diesen Ionen und den weggedrängten Wassermolekülen gedeutet wurde. Für die Form des Konzentrationsganges der Refraktion wird deshalb die Konzentrationsabhängigkeit einerseits des Assoziationsgrades, andererseits der erwähnten beiden Effekte massgebend sein. Während nun im konzentrierten Gebiet im zweiten Effekt die Wechselwirkung der Ionen mit unmittelbar benachbarten Wassermolekülen zum Ausdruck kommt, ist im verdünnten Gebiet auch ein Effekt entfernterer Wassermoleküle zu berücksichtigen, da

---

der $\Phi-\sqrt{C_v}$-Kurve erhalten werden. Z. B. gelangten BRODSKY und SCHERSCHEWER, wie uns Herr Prof. BRODSKY Ende März dieses Jahres mitgeteilt hat, auf Grund ihrer korrigierten (vgl. S. 186, Anm. 2) Brechungsindexwerte zu einem Abfall der Refraktion zwischen 1·0 und 0·02 norm. von etwa 0·18 cm³. Umgekehrt schloss O. REDLICH bereits vor 2 Jahren an Hand von eigenen, noch unveröffentlichten interferometrischen Messungen an KCl (O. REDLICH und P. ROSENFELD, Z. Elektrochem. **37**, 705. 1931), dass wegen der geringen Wahrscheinlichkeit eines derartig starken Abfalls die Φ-Kurve von KCl in Übereinstimmung mit theoretischen Folgerungen (vgl. S. 191) nach geringen Konzentrationen aufbiegen sollte, was durch unsere Messungen bestätigt werden konnte.

[1]) Die Interpolation der Π-Kurve ist wegen der grösseren Zahl der Messpunkte genauer als die der Φ-Kurve auszuführen. [2]) Im hiesigen Laboratorium wird zur Zeit mit Hilfe einer neuen Methode versucht, die Φ-Kurve in sehr kleinen Intervallen festzulegen. [3]) Vgl. z. B. K. FAJANS, P. HÖLEMANN und Z. SHIBATA, XXI.

ja bei der Berechnung der scheinbaren Molrefraktion der gesamte Effekt der Abweichung von der Mischungsregel auf den relativ kleinen Prozentsatz der gelösten Substanz bezogen wird. Erst ein grösseres experimentelles Material wird eine Zurückführung der erhaltenen Kurvenformen auf die Überlagerung der erwähnten Effekte gestatten.

Schliesslich sei noch auf einen interessanten Zusammenhang mit der DEBYEschen Theorie hingewiesen. Der ganze Verlauf der zu-

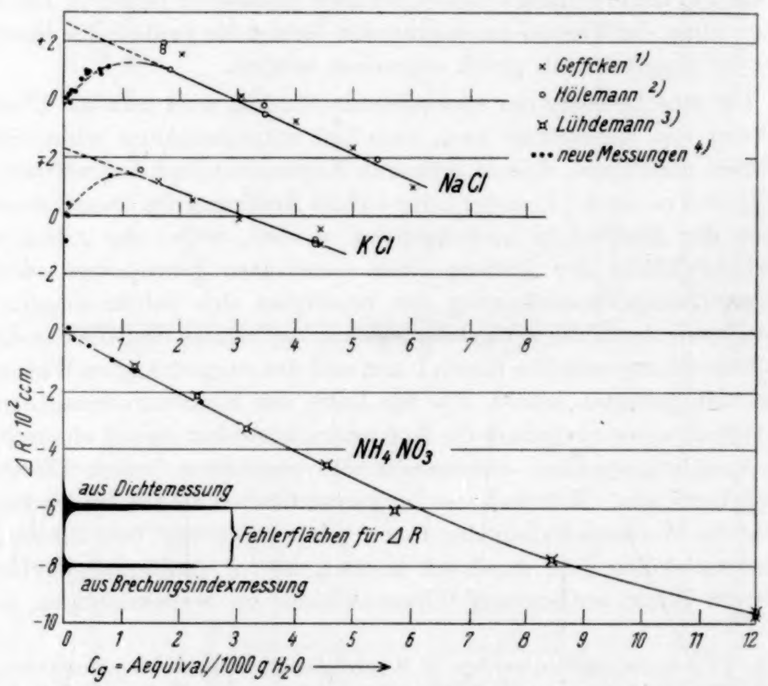


Fig. 5. Konzentrationsabhängigkeit der scheinbaren Molrefraktion (587·3 mμ; 25·00° C).

sammengehörigen $\Delta\Phi$- und $\Delta\Pi$-Kurven, die bereits bei hohen Konzentrationen sich weitgehend ähneln und unterhalb 0·1 norm. innerhalb der Fehlergrenzen den gleichen Verlauf zeigen, lässt vermuten, dass

[1]) W. GEFFCKEN, XI. [2]) P. HÖLEMANN und H. KOHNER, XIX. Z. SHIBATA und P. HÖLEMANN, XX. [3]) R. LÜHDEMANN, Diss., München 1933. [4]) Die Dichtemessungen wurden für KCl und NH_4NO_3 von W. GEFFCKEN und D. PRICE, für $NaCl$ von A. KRUIS und O. CHALTIKJAN ausgeführt. Die Brechungsindices wurden von A. KRUIS und W. GEFFCKEN gemessen.

bei kleinen Konzentrationen die beiden Kurven assymptotisch verschmelzen[1]), was sich z. B. als mathematische Folge einer linearen Abhängigkeit der Refraktion von der Konzentration[2]) ergeben müsste.

Nun lässt sich aber nach REDLICH und ROSENFELD[3]) die Grenzneigung der Φ-Kurve theoretisch aus der DEBYE-HÜCKELschen Theorie ableiten und ergibt sich hierbei für gegebenes Lösungsmittel und bestimmte Temperatur als lediglich von der Wertigkeit abhängig. Sollten also die $\Delta\Phi$- und $\Delta\Pi$-Kurven asymptotisch verschmelzen, so wäre auch für die Π-Kurve eine nur ladungsbedingte Grenzneigung zu erwarten.

Eine Bestimmung der Kurvenneigung im verdünnten Gebiet ist gerade bei der Π-Kurve mit hoher Genauigkeit möglich und ergibt für 1—1- bzw. 1—2-wertige Salze eine sehr gute Übereinstimmung mit den für Φ theoretisch abgeleiteten Grenzneigungen von 1·8 bzw. 3·3 $\mathrm{cm}^3/\sqrt{C_v}$. Sollte weiteres Material zu dem gleichen Ergebnis führen, so ergäbe sich als einfachste Erklärung, dass die Kurven tatsächlich verschmelzen und die REDLICHsche Theorie der Konzentrationsabhängigkeit des scheinbaren Molvolumens bei den angewandten Verdünnungen gültig ist.

7. Zusammenfassung.

1. Für das ausgearbeitete Verfahren wird ein modifiziertes Interferometer nach HABER-LOEWE verwendet. Bei Benutzung monochromatischen Lichtes gelingt es Interferenzen zu beobachten, deren Ordnung mehrere Tausende beträgt, wodurch gegenüber älteren Messungen eine weit höhere Relativgenauigkeit erzielt wird. Zur Bestimmung der Ordnung der Interferenzen wird das Prinzip einer Zähluhr angewandt, indem mehrere Kammern verschiedener Länge benutzt werden. Es wird der Einfluss von Fehlerquellen auf die scheinbare Molrefraktion des gelösten Stoffes diskutiert.

2. Zur Darstellung der Konzentrationsabhängigkeit der Refraktion und der Brechungsfunktion Π werden die Ergebnisse für drei Salze ($NaCl$, KCl und NH_4NO_3) graphisch wiedergegeben.

3. Bei NH_4NO_3 wurde ein linearer Konzentrationsgang bis zu 0·05 norm. hinab festgestellt. Bei $NaCl$ und KCl ergab sich ein

[1]) Dies gilt natürlich nur für die Auftragung gegen $\sqrt{C_v}$. [2]) Man beachte, mit welcher Genauigkeit dies z. B. bei NH_4NO_3 im Messbereich von $C_g = 0·04$ bis $C_g = 12$ zutrifft. [3]) O. REDLICH und P. ROSENFELD, Z. physikal. Ch. (A) **155**, 65. 1931. Z. Elektrochem. **37**, 705. 1931.

Maximum der Refraktion bei etwa 1 norm., das um 0·02 cm³ höher als der Wert für $C_g = 0$ liegt. Es wird auf einen Zusammenhang der Ergebnisse unserer Brechungsindexmessungen mit der Debye-Hückelschen Theorie hingewiesen.

Herrn Prof. Dr. K. Fajans sei für die Anregung zu dieser Arbeit, sein gütiges Interesse und seine fördernde Kritik ehrerbietigst gedankt. Zu grossem Dank sind wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft verpflichtet, welche nicht nur die Mittel zur Beschaffung der Apparate zur Verfügung stellte, sondern auch dem einen von uns (W. Geffcken) durch Gewährung eines Stipendiums die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte.

Physikalisch-Chemisches Institut an der Universität München.

Untersuchungen im ultraroten Absorptionsspektrum über die Änderung des Lösungsmittels durch die gelöste Substanz.

II. Über die Beeinflussung des Assoziationszustandes des Wassers durch Wasserstoff- und Hydroxylionen.

Von

R. Suhrmann und F. Breyer.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 7. 33.)

In der vorliegenden Untersuchung wird der Einfluss der *H*- und *OH*-Ionen auf die Gestalt der Wasserbanden studiert. 5·50 und 2·75 mol. Salzsäurelösungen sowie 2·80 und 1·40 mol. Schwefelsäurelösungen verändern das Wasserspektrum in gleicher Weise: Die Banden bei 0·98 und 1·20 μ werden etwas erniedrigt, die Bande bei 1·96 μ nur wenig verändert, dagegen die Bande bei 1·45 μ (die in Salzlösungen bezüglich der Höhe kaum verändert wurde) deutlich erniedrigt und die Absorption auf der langwelligen Seite der Banden stark erhöht. Diese Erscheinung ist auf die Beeinflussung der Wassermolekeln durch die *H*-Ionen zurückzuführen (Hydroxonium). Aus der Erniedrigung der Bande bei 1·45 μ in Salzsäure lässt sich die Zahl der veränderten Wassermolekeln zu etwa 1 pro *H*-Ion berechnen. Aus den Absorptionskurven des Wassers in den beiden Salzsäurelösungen und der Kurve des reinen Wassers ergibt sich unter dieser Voraussetzung die gleiche Hydroxonium-Absorptionskurve für beide Salzsäurelösungen. Mittels dieser Kurve sowie der Kurve des reinen Wassers vermag man aus den Kurven der Schwefelsäurelösungen plausible Werte für deren Hydroxonium-Konzentration zu berechnen. Die Hydroxonium-Absorptionskurven zeigen keine ausgeprägten Banden, sondern erstrecken sich kontinuierlich in den auf der langwelligen Seite der Wasserbanden sich anschliessenden Spektralgebieten. Die *H*-Ionen bilden also vermutlich mit den Wassermolekeln keine wohldefinierte chemische Verbindung, sondern vielleicht nur kurzlebige Gebilde, in denen die Atomschwingungen der Wassermolekeln verschieden stark beeinflusst sind.

Die Wasserabsorptionskurven in 10·9, 5·47 und 2·74 mol. *KOH*-Lösungen zeigen ein ganz ähnliches Verhalten wie die der Säurelösungen. Die Berechnung ergibt hier etwa 2 Wassermolekeln pro *OH*-Ion und ebenfalls kontinuierliche Absorptionsgebiete zu beiden Seiten der Wasserbanden für die durch *OH*-Ionen beeinflussten Wassermolekeln. Bei diesen ist also ein ähnlicher Bindungszustand wie bei den durch *H*-Ionen veränderten Wassermolekeln anzunehmen.

1. Problemstellung.

In der ersten Arbeit[1]) dieser Reihe hatten wir die Ergebnisse unserer Untersuchungen über den Einfluss gelöster Salze auf den Assoziationszustand des lösenden Wassers mitgeteilt.

---

[1]) R. Suhrmann und F. Breyer, Z. physikal. Ch. (B) **20**, 17. 1933.

Wir konnten folgende Arten der Beeinflussung unterscheiden: 1. Das assoziierte Wasser[1]) wird unter der Einwirkung der Ionen zum Teil depolymerisiert und die einzelnen Wassermolekeln richten sich im elektrischen Feld der Ionen (Depolymerisationseffekt); mit der Depolymerisation ist eine Verschiebung der ultraroten Wasserbanden im Gebiet von 0·98 bis 1·96 μ nach kurzen Wellen und eine beträchtliche Erhöhung der Extinktion der Maxima bei 0·98, 1·20 und 1·96 μ verbunden. — 2. Durch die Anlagerung der Wassermolekeln an die Ionen erfolgt eine Verlagerung der Wasserbanden nach langen Wellen (Hydratationseffekt), die bei dem 1·45 μ-Maximum mit einer sehr geringen Erniedrigung der Extinktion verknüpft ist. — 3. Einige Salze wirken stärker — chemisch — auf die Wassermolekeln ein; sie erniedrigen die Extinktion der Bandenmaxima und rufen dafür in den Gebieten schwacher Absorption des unbeeinflussten Wassers auf der langwelligen Seite der 1·45 μ- und der 1·96 μ-Bande eine zusätzliche Absorption hervor. — 4. Gewisse Salze schliesslich zeigen einen viel kleineren Depolymerisationseffekt, als man nach dem Verhalten ihrer Kationen bzw. Anionen in Verbindung mit anderen Ionen erwarten sollte. In solchen Fällen muss eine stärkere gegenseitige Beeinflussung der Ionen angenommen werden.

Vor den Kationen und Anionen der Salze zeichnen sich in wässeriger Lösung die Wasserstoff- und Hydroxylionen durch eine besonders grosse Beweglichkeit aus. Es ist daher zu erwarten, dass sie das Wasser in anderer Weise beeinflussen als die Salzionen; man nimmt an, dass die H-Ionen durch Anlagerung einer Wassermolekel Hydroxoniumionen $H_3O^{\cdot}$ bilden. Solche Veränderungen des Wassers müssten sich auch im kurzwelligen ultraroten Absorptionsspektrum von Säuren und Laugen äussern.

[1]) In unserer ersten Veröffentlichung hatten wir für das assoziierte Wasser den in der Literatur gebräuchlichen Ausdruck „Eismolekeln" verwendet, ohne uns hierdurch auf die Meinung festlegen zu wollen, dass sich im Wasser Molekeln befänden, in denen eine bestimmte Anzahl von H_2O-Molekeln zu einer „Eismolekel" vereinigt sind. Unsere Ansicht ist vielmehr die folgende: Im reinen Wasser sind die H_2O-Molekeln infolge der Dipolkräfte je nach der Temperatur mehr oder weniger miteinander verkettet, die Molekeln höherer Energie am wenigsten stark. Bei Erhöhung der Temperatur wird der allgemeine Assoziationszustand gelockert. Aus unseren Versuchen in der I. Mitteilung kann man entnehmen, dass auch durch Einbringen bestimmter Ionen in deren Nähe eine Lösung des Assoziationszustandes erfolgt, so dass sich die H_2O-Molekeln um die Ionen herum ausrichten können. In dem auf diese Weise depolymerisierten Wasser können die Atomschwingungen ungestörter erfolgen.

In den letzten Jahren sind mehrere RAMAN-Untersuchungen an einigen Säuren und Laugen vorgenommen worden[1]), deren Ergebnisse sich zum Teil widersprechen und bezüglich der Beeinflussung des Wassers durch *H*- und *OH*-Ionen keine sicheren Schlüsse zulassen, was nicht verwunderlich ist, da bei solchen Schlussfolgerungen die Stärke der Absorption und sehr geringe Lagenveränderungen der Bandenmaxima massgebend sind, die man durch den RAMAN-Effekt kaum genügend exakt ermitteln kann.

Direkte Messungen im Ultraroten liegen von GRANTHAM vor[2]), der die Durchlässigkeit einiger Alkalilaugen mit Steinsalzoptik, also geringer Dispersion, von 1 bis 3 μ bestimmte. Da die Kurven gleiche Lage aufweisen, schreibt er eine bei 1·8 und 2·3 μ gelegene Zusatzabsorption der Absorption der *OH*-Gruppe zu. Die Extinktion der bei 1·45 μ gelegenen Wasserbande wird proportional der Konzentration herabgesetzt.

Da direkte quantitative Messungen der Ultrarotabsorption von Säuren nicht vorliegen, und die Untersuchungen von GRANTHAM an Laugen einer Vervollkommnung bedurften, haben wir im Gebiet von 0·85 bis 2·3 μ Extinktionsmessungen an Salzsäure- und Schwefelsäurelösungen, sowie an Kalilauge verschiedener Konzentrationen durchgeführt, über deren Ergebnisse wir im folgenden berichten[3]).

2. Messungsergebnisse und ihre Deutung.

Apparatur und Messmethode sind in der I. Mitteilung beschrieben. Wir bestimmten auch in der vorliegenden Untersuchung die Extinktion ε des in der betreffenden Lösung enthaltenen Wassers, indem wir in die Gleichung

$$J = J_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot c_w \cdot d}, \qquad (1)$$

die aus Dichte und Konzentration berechnete Volumenkonzentration c_w des Wassers in der Lösung (Kubikzentimeter reines Wasser pro Kubikzentimeter Lösung) einsetzten, so dass für reines Wasser c_w gleich 1

---

[1]) Literaturzusammenstellung bis 1931 bei L. A. WOODWARD, Physikal. Z. **32**, 777. 1931. Ferner J. R. RAO, Pr. Roy. Soc. (A) **130**, 489. 1931. C. C. HATLEY und DIXON CALLIHAN, Physic. Rev. **38**, 909. 1931. J. L. THOMSON und J. RUD NIELSEN, Physic. Rev. **37**, 1669. 1931. R. BRUNETTI und Z. OLLANO, Lincei Rend. (6) **12**, 522. 1930. STANISLAW RAFALOWSKI, Nature **128**, 546. 1931. A. DA SILVEIRA und E. BAUER, C. r. **195**, 416. 1932. Z. OLLANO, Z. Physik **77**, 818. 1932. [2]) G. E. GRANTHAM, Physic. Rev. **18**, 339. 1921. [3]) Eine kurze Mitteilung erfolgte auf der vorjährigen Bunsentagung. Vgl. R. SUHRMANN, Z. Elektrochem. **38**, 627. 1932.

ist; d bedeutet die Schichtdickendifferenz der beiden verwendeten Absorptionströge, die, in den Strahlengang gebracht, die Lichtintensitäten J und J_0 ergaben.

In den Kurven der folgenden Figuren sind die Spektrometereinstellungen als Abszisse und darüber die zugehörigen Wellenlängen eingetragen; die Ordinate stellt ε in cm^{-1} dar; die Ordinatenmessstäbe verhalten sich in Fig. 1, 2, 3 und 5 wie 1:25:100.

a) Salzsäure und Schwefelsäure.

Für die Ermittlung des Einflusses der H-Ionen auf die Wasserabsorption erschien Salzsäure besonders geeignet, denn es ist anzunehmen, dass Chlorwasserstoff auch in hochkonzentrierten wässerigen Lösungen sehr weitgehend dissoziiert ist[1]). Da das Sulfation in dem untersuchten Spektralgebiet von 0·85 bis 2·3 μ noch keine im Verhältnis zu Wasser merkliche Absorption aufweist, wie z. B. aus der in der I. Mitteilung enthaltenen Absorptionskurve an Na_2SO_4-Lösung zu entnehmen ist, konnte zur Kontrolle der erhaltenen Ergebnisse wässerige Schwefelsäure dienen.

Die benutzte Salzsäure wurde in folgender Weise hergestellt. Analysenreines Natriumchlorid wurde in einer Retorte mit 2 bis 3 Gewichtsproz. analysenreinem Ferrosulfat (zur Verhinderung der Bildung von Oxydationsverbindungen) gemischt und bei etwa 50° C durch langsames Zutropfen mit analysenreiner konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Das entweichende HCl-Gas wurde zweimal mit flüssiger Luft fraktioniert und jedesmal das mittlere Drittel der Fraktion verwendet bzw. in doppelt destilliertem Wasser aufgefangen. Die einzelnen Teile der Glasapparatur waren miteinander verschmolzen. Die erhaltene Säure enthielt etwa 7 Mol/Liter.

Für die Herstellung der verschieden konzentrierten Schwefelsäurelösungen diente konzentrierte analysenreine Säure von Kahlbaum.

Tabelle 1 und 2 enthalten die Molkonzentrationen, die Dichten und Wasserkonzentrationen der untersuchten Säurelösungen.

Tabelle 1. Salzsäurelösungen.

Konzentration in Mol/Liter	Dichte ϱ	Wasser-konzentration c_w	Wasserkonzentration in Mole $\frac{H_2O}{\text{Mol } HCl}$
5·496	1·0898	0·8909	8·98
2·748	1·0456	0·9470	19·10

1) Vgl. z. B. L. A. Woodward, loc. cit.

Tabelle 2. Schwefelsäurelösungen.

Konzentration in Mol/Liter	Dichte ϱ	Wasser-konzentration c_w	Wasserkonzentration in $\frac{\text{Mole } H_2O}{\text{Mol } H_2SO_4}$
2·800	1·1664	0·8934	17·68
1·400	1·0844	0·9490	37·55

Die für die verschiedenen Lösungen ermittelten Wasserabsorptionskurven sind in Fig. 1 und 2 eingetragen. Man erkennt, dass die beiden ersten Wasserbanden bei 0·98 und 1·20 μ in den Säurelösungen abgeflacht sind[1]), und zwar in den Salzsäuren stärker als in den Schwefelsäuren, wenn man äquivalente Lösungen miteinander vergleicht. Die 3. Bande bei 1·45 μ ist in beiden Säuren etwa gleichstark erniedrigt und die 4. Wasserbande bei 1·96 μ bei den konzentrierteren Lösungen ein wenig erhöht. Gleichzeitig hat die Extinktion in dem an die 3. und 4. Wasserbande nach langen Wellen anschliessenden Gebiet sehr stark, und zwar etwa proportional mit der Konzentration, zugenommen; auch auf der langwelligen Seite der 1. und 2. Bande ist sie etwas angewachsen. Den gleichartigen Einfluss beider Säuren ersieht man aus Fig. 3, in der die Wasserabsorptionskurven äquivalenter Salzsäure- und Schwefelsäurelösungen eingezeichnet sind.

Offenbar sind diese Veränderungen nicht den Anionen, sondern dem Einfluss der beiden Säuren gemeinsamen H-Ionen zuzuschreiben. Durch die Anlagerung der H-Ionen an die einzelnen Wassermolekeln werden deren Schwingungen so stark verändert, dass die den freien Wassermolekeln zugehörenden Maxima absinken und abflachen. Auch der Depolymerisationseffekt, d. h. die Zunahme der freien Molekeln durch die Verminderung der Assoziation des Wassers und die Ausrichtung der Einzelmolekeln im Felde der Anionen, kann diesen Vorgang nur bei der 1·98 μ Bande und bei den konzentriertesten Lösungen zum Teil überdecken.

Die mit angelagerten H-Ionen versehenen Wassermolekeln rufen andererseits eine Erhöhung der Extinktion in den benachbarten langwelligen Spektralgebieten hervor. Besonders deutlich tritt die Zunahme der Extinktion durch Anlagerung von H-Ionen in dem an die 3. und 4. Wasserbande anschliessenden Gebiet in Erscheinung, in welchem die Absorption des reinen Wassers nur gering ist. Daher

[1]) In Übereinstimmung mit den kürzlich veröffentlichten Ergebnissen von K. Liese und K. Schaum, Z. wiss. Phot. **31**, 217. 1933.

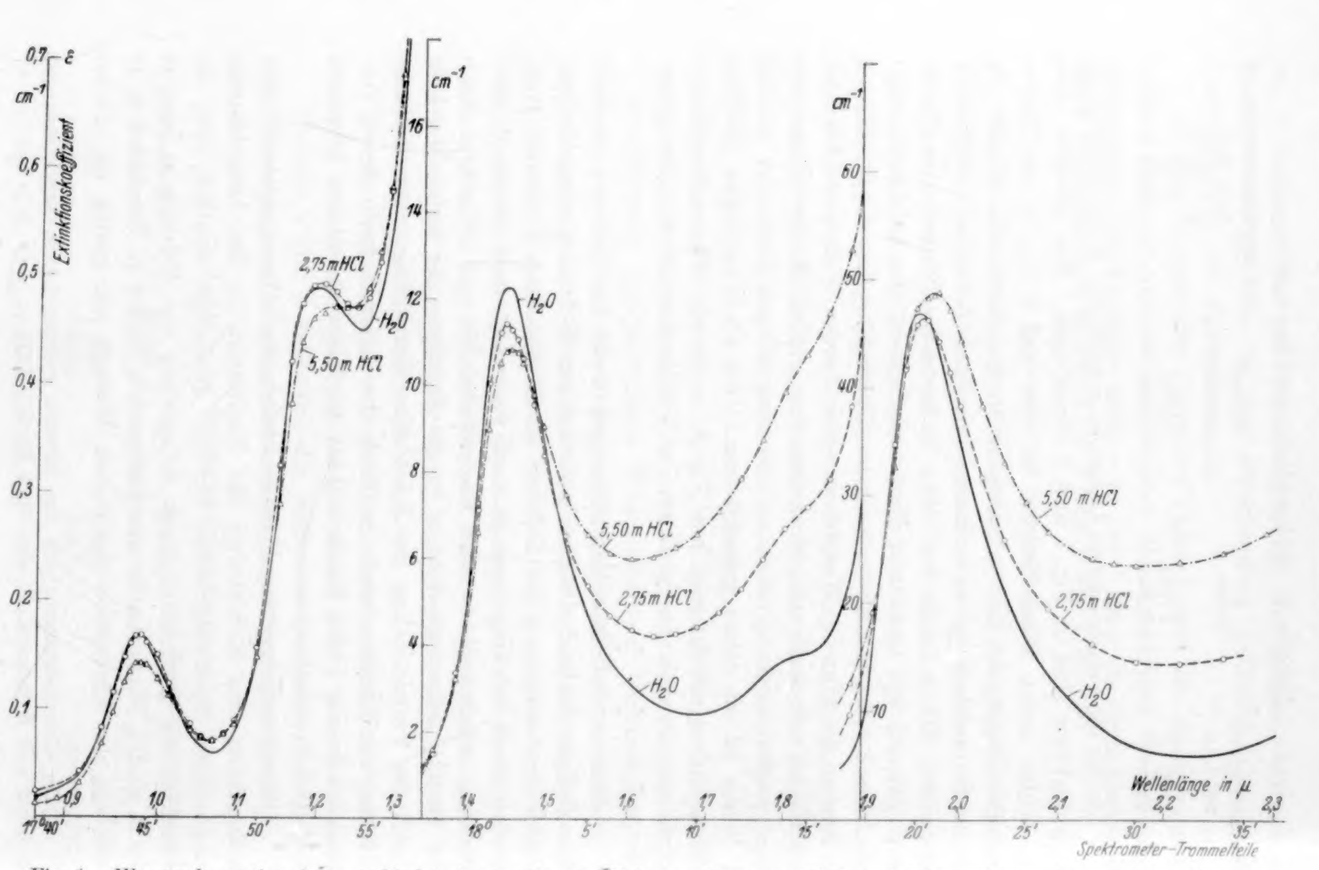


Fig. 1. Wasserabsorption in verschieden konzentrierten Salzsäurelösungen (5·50 und 2·75 mol.) sowie in reinem Wasser.

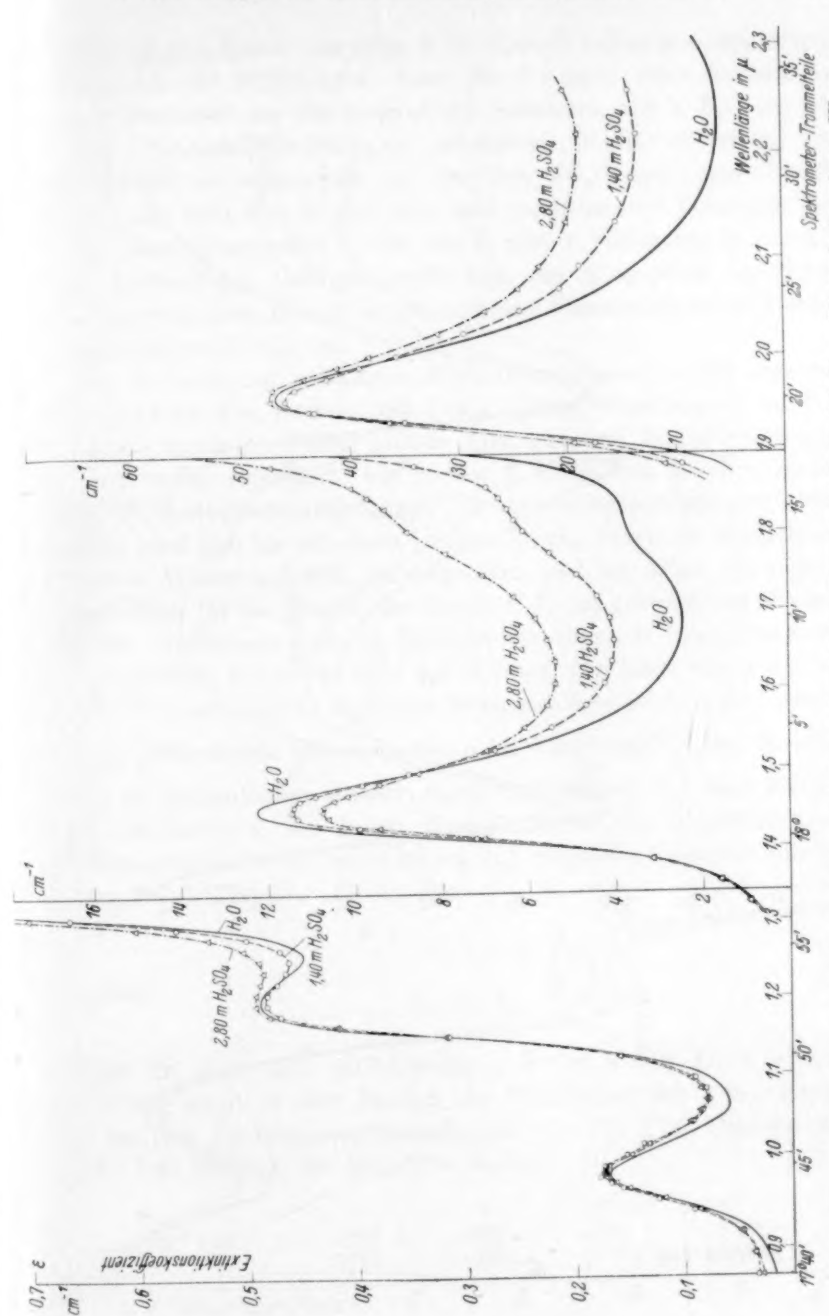


Fig. 2. Wasserabsorption in verschieden konzentrierten Schwefelsäurelösungen (2·80 und 1·40 mol.) sowie in reinem Wasser.

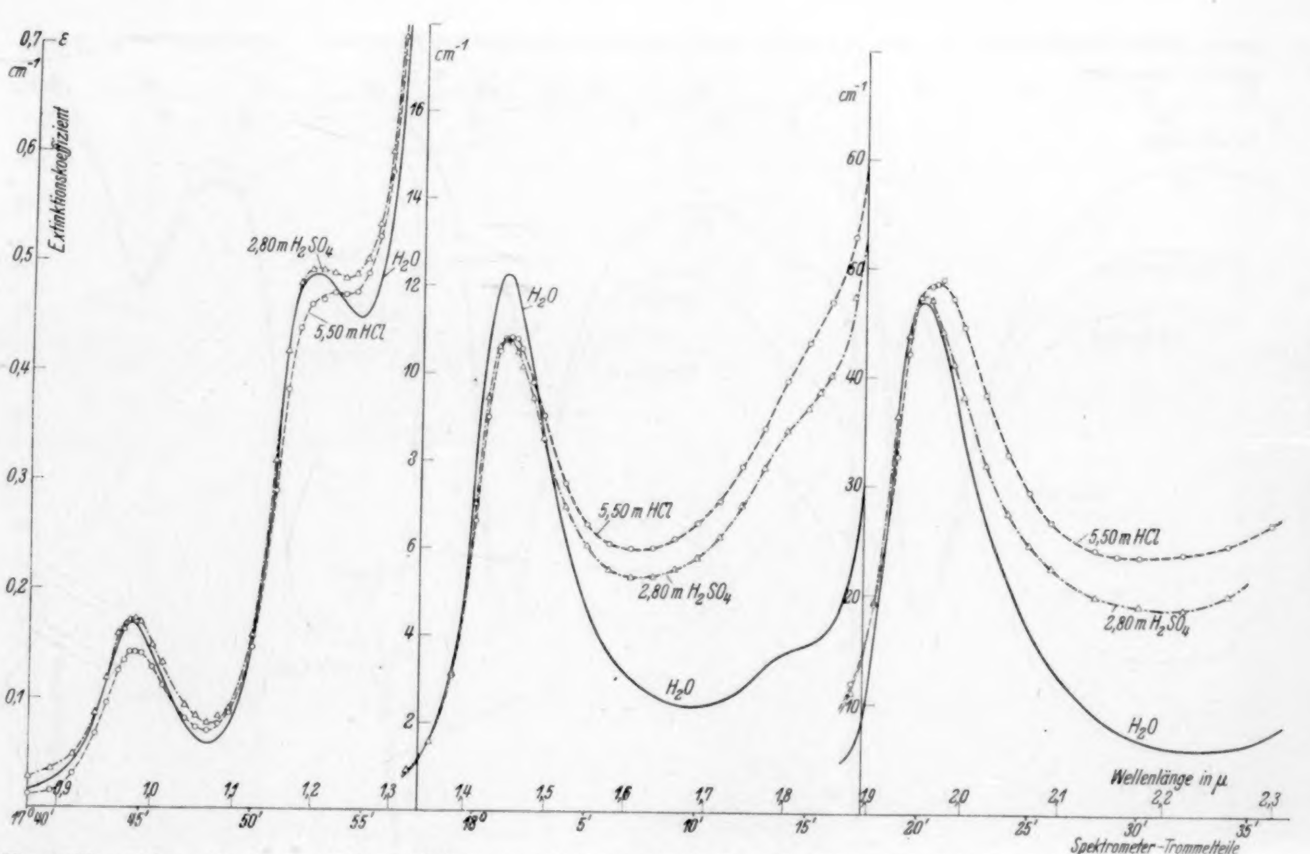


Fig. 3. Wasserabsorption in einer 5'50 mol. Salzsäure- und einer äquivalenten Schwefelsäurelösung (2'80 mol.) sowie in reinem Wasser.

liegt die H_2SO_4-Kurve der Fig. 3 in diesen Teilen des Spektrums niedriger als die HCl-Kurve, denn die 2·8 mol. Schwefelsäure ist weniger dissoziiert als die äquivalente Salzsäure, wie z. B. auch aus den mit Schwefelsäurelösungen erhaltenen RAMAN-Spektren von WOODWARD[1]) zu entnehmen ist: Die den SO_4-Ionen zuzuordnende RAMAN-Linie tritt erst in 2·55 mol. und verdünnteren Lösungen auf.

Die Zusatzabsorption in den der 3. und 4. Wasserbande benachbarten langwelligen Gebieten stellt also die Absorption der durch die Anlagerung eines H-Ions an eine einzelne Wassermolekel gebildeten Hydroxoniumionen dar.

Die Anzahl der gebildeten Hydroxoniumionen ergibt sich aus der Abnahme der Bande bei 1·45 μ. Diese Wasserbande wird in ihrer Höhe durch im Wasser gelöste Anionen und Alkalikationen nur sehr wenig verändert, wie in der I. Mitteilung gezeigt werden konnte (Hydratationserniedrigung). Ihre starke Erniedrigung in Säurelösungen wird also bis auf einen kleinen Betrag durch die Beseitigung von freien Wassermolekeln hervorgerufen und ist daher ein nahezu direktes Mass für die Anzahl der durch H-Ionen gebundenen Wassermolekeln. Bezeichnet man die Zahl der von einem H-Ion gebundenen Wassermolekeln mit z, die Zahl der H-Ionen pro Liter mit n und die Zahl der Wassermolekeln in 1 Liter Säure mit a, so ist $n \cdot z$ die Gesamtzahl der gebundenen Wassermolekeln im Liter und $\frac{n \cdot z}{a}$ die Konzentration an gebundenem Wasser; diese multipliziert mit dem Extinktionskoeffizienten ε_f des freien Wassers ergibt die Abnahme $\varepsilon_f - \varepsilon_s$ der Wasserbande in der Säurelösung (ε_s) verglichen mit der Absorption im freien Wasser. Es ist also

$$\frac{n \cdot z}{a} \cdot \varepsilon_f = \varepsilon_f - \varepsilon_s$$

und daher

$$z = \frac{\varepsilon_f - \varepsilon_s}{\varepsilon_f} \cdot \frac{a}{n}. \tag{2}$$

Für die 5·50 mol. HCl-Lösung z. B. ist $a = 49·37$, $n = 5·496$; man erhält somit in dem Bereich des Maximums der 1·45 μ-Bande, d. h. bei den Spektrometereinstellungen $\alpha = 18°$ 1·25 Minuten und $\alpha = 18°$ 1·50 Minuten die folgenden Zahlen:

α	ε_f	ε_s	$\varepsilon_f - \varepsilon_s$	z
18° 1·25′	12·27	10·80	1·47	1·08
18° 1·50′	12·22	10·83	1·39	1·00

[1]) L. A. WOODWARD, loc. cit.

Für die 2·75 mol. HCl-Lösung ergibt dieselbe Berechnung $z = 1·3$. In beiden Lösungen liegt also z nahe bei 1, d. h. ein H-Ion bindet im Durchschnitt eine Wassermolekel.

Unter Benutzung dieser somit gut gestützten Annahme und unter Voraussetzung vollständiger oder nahezu vollständiger Dissoziation des HCl vermag man nun die Absorptionskurve der Hydroxoniumionen aus den Wasserkurven der Salzsäurelösungen und der des reinen Wassers zu berechnen. Man ermittelt zunächst die Konzentration an freiem Wasser, indem man die Mole Wasser in 1 Liter

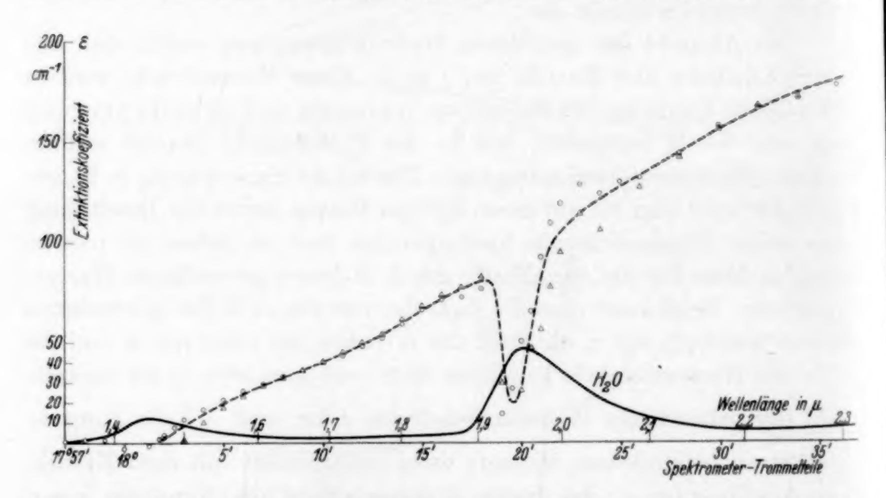


Fig. 4. Berechnete Absorption (gestrichelt) der in 5·50 mol. (○) und 2·75 mol. Salzsäure (△) enthaltenen Hydroxoniumionen sowie Wasserabsorption in reinem Wasser (ausgezogen).

Säure (gleich $c_w \cdot 55{\cdot}41$) um die Zahl der Mole gebundenen Wassers vermindert, die gleich der molaren Säurekonzentration ist. Die Differenz ins Verhältnis gesetzt zur Anzahl der Mole Wasser, die in 1 Liter Säure vorhanden sind, ergibt die Konzentration c_f des freien Wassers, mit der die an reinem Wasser gemessenen Extinktionswerte ε_f zu multiplizieren sind. Bezeichnet man die Extinktionswerte des Wassers in der Säurelösung mit ε_s, so erhält man für die Extinktionswerte ε_g des gebundenen Wassers

$$\varepsilon_g = \frac{1}{1 - c_f} \cdot (\varepsilon_s - \varepsilon_f \cdot c_f), \tag{3}$$

da die Konzentration des gebundenen Wassers gleich $1 - c_f$ ist.

Die so aus den Salzsäuremessungen der beiden in Tabelle 1 angegebenen Konzentrationen errechneten Extinktionswerte des an die *H*-Ionen gebundenen Wassers sind in Fig. 4 eingetragen[1]), die zum Vergleich die Absorption des reinen Wassers unter Anwendung desselben Massstabes für die 3. und 4. Wasserbande enthält. Die Absorptionswerte der Hydroxoniumionen liegen im Verhältnis zur Absorption des freien Wassers sehr hoch.

In den Spektralgebieten, die sich den Banden des reinen Wassers auf der langwelligen Seite anschliessen, ergibt die Berechnung aus 5·50 und 2·25 mol. Salzsäure sehr gut übereinstimmende Werte für ε_g. In grösserer Nähe der Banden fallen die aus den beiden Salzsäurelösungen berechneten Werte naturgemäss nicht zusammen, da sich hier die Änderung der Wasserabsorption durch den Hydratations- und den Depolymerisationseffekt überlagert[2]).

An den Stellen der Wasserbande bei 1·45 μ streuen die berechneten Absorptionswerte des Hydroxoniums um Null. In der Gegend der 1·96 μ-Wasserbande weist die Hydroxoniumkurve eine starke Einsenkung auf; ihre wahre Gestalt lässt sich an dieser Stelle wegen der Überlagerung von Hydratations- und Depolymerisationseffekt der *Cl*-Ionen nicht ermitteln. Diese Effekte sind bei 1·96 μ recht beträchtlich, während sie sich bei der 1·45 μ-Wasserbande kaum bemerkbar machen, wie die Untersuchung der wässerigen Salzlösungen ergeben hatte[3]).

Aus der Absorption der Hydroxoniumionen in den Salzsäurelösungen vermag man deren Konzentration in den beiden Schwefelsäurelösungen in Fig. 2 in Annäherung zu berechnen. Da in 1 Liter Schwefelsäurelösung der Wasserkonzentration c_w 55·41 · c_w Mole Wasser sind, von denen n Mole in Form von Hydroxoniumionen vorliegen,

[1]) Es wurden nur die Extinktionswerte von 1·45 μ ab nach langen Wellen zu berechnet, weil die Berechnung unterhalb 1·45 μ mit zu grossen Fehlern behaftet ist. [2]) Der Befund, dass die ε_g-Werte rechts der 1·45 μ-Bande in der verdünnteren Lösung zunächst unterhalb, später etwas oberhalb der in der konzentrierteren Lösung erhaltenen Werte liegen (vgl. Fig. 4), könnte vielleicht im Sinne von Fajans (Z. physikal. Ch. (A) **137**, 361. 1928) durch die in der verdünnteren Lösung weniger häufige Anlagerung von Cl' an die $H_3O^{\cdot}$-Ionen erklärt werden. Durch einen solchen Vorgang würde der Einfluss der *H*-Ionen auf die Schwingungen der H_2O-Molekeln wieder zum Teil aufgehoben, die Absorptionskurve also mehr nach kurzen Wellen verlagert. [3]) Vgl. die I. Mitteilung.

ergibt sich für die Konzentration c_f des freien Wassers in diesen Lösungen

$$c_f = \frac{55{\cdot}41 \cdot c_w - n}{55{\cdot}41 \cdot c_w}$$

und für die Anzahl Mole Hydroxoniumionen unter Benutzung von Gleichung (3)

$$n = 55{\cdot}41 \cdot c_w \cdot \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_f}{\varepsilon_g - \varepsilon_f}. \tag{4}$$

In der folgenden Tabelle 3 ist n für die 2·8 und die 1·4 mol. Schwefelsäure nach Gleichung (4) berechnet worden unter Benutzung einer Anzahl gemessener Extinktionswerte ε_f des freien Wassers, der entsprechenden Werte ε_g des gebundenen Wassers, wie sie aus den Salzsäurelösungen nach Gleichung (3) ermittelt wurden und der Extinktionswerte ε_s der beiden Schwefelsäurelösungen. An Stelle der Wellenlängen sind in der ersten Kolonne die Spektrometereinstellungen angegeben; die zugehörigen Wellenlängen können z. B. aus Fig. 4 entnommen werden.

Tabelle 3. Molkonzentration n der Hydroxoniumionen in den Schwefelsäurelösungen, berechnet aus der Extinktion dieser Lösungen, des reinen Wassers und der Salzsäurelösungen.

Spektrometer-einstellung	ε_g	ε_f	2·80 mol. H_2SO_4		1·40 mol. H_2SO_4	
			ε_s	n	ε_s	n
18° 5′	21·5	4·70	6·09	4·09	5·46	2·38
18° 6′	25·9	3·66	5·54	4·19	4·66	2·37
18° 7′	29·7	3·05	5·36	4·45	4·23	2·41
18° 8′	33·0	2·66	5·38	4·45	4·06	2·43
18° 9′	36·3	2·50	5·54	4·46	4·00	2·33
18° 10′	40·0	2·44	5·81	4·43	4·09	2·31
18° 11′	43·7	2·54	6·30	4·52	4·39	2·36
18° 12′	48·6	2·82	7·01	4·52	4·84	2·32
18° 13′	52·7	3·31	7·87	4·56	5·48	2·31
18° 14′	59·4	3·67	8·75	4·53	6·08	2·28
18° 15′	66·2	3·82	9·26	4·32	6·43	2·20
18° 16′	71·6	4·20	10·01	4·27	6·92	2·13
18° 17′	72·8	5·73	11·86	4·52	8·55	2·29
18° 28′	144·0	9·2	19·9	3·93	15·4	2·42
18° 30′	158·0	6·8	19·1	4·02	13·9	2·47
18° 32′	167·0	6·0	18·8	3·93	13·4	2·41
18° 34′	172·8	6·2	20·2	4·17	14·1	2·49

Die aus den Extinktionswerten der Spektralgebiete auf der langwelligen Seite der 1·45 und der 1·96 μ-Wasserbande berechneten Molkonzentrationen n des gebundenen Wassers stimmen unter sich innerhalb der zu erwartenden Fehlergrenzen überein. Ein geringer Gang wird sicherlich durch den Einfluss der verschiedenartigen

Anionen (Cl' und SO_4'') hervorgerufen. Die relativ geringen Abweichungen der n-Werte oberhalb der Spektrometereinstellung 18° 17′ und unterhalb 18° 28′ voneinander sind entweder ebenfalls hierauf oder auf einen systematischen Versuchsfehler zurückzuführen, der infolge der verschiedenen Dicke der Absorptionströge bei den Messungen oberhalb und unterhalb des Tabellenzwischenraumes dadurch entstehen konnte, dass die Tröge in ein divergierendes Strahlenbündel eingeschoben wurden.

Wie auf Grund der Untersuchungen von Woodward, der die Raman-Linie der SO_4-Ionen erst in 2·55 mol. und verdünnteren Lösungen beobachtete, zu erwarten ist, liegen die berechneten Werte der Hydroxoniumionenkonzentration niedriger als die Normalitäten (5·60 und 2·80 μ) der verwendeten Schwefelsäuren. Da ferner die verdünntere Schwefelsäurelösung stärker dissoziiert ist als die konzentriertere, ist bei ihr eine höhere relative Hydroxoniumionenkonzentration zu erwarten als in der konzentrierteren. In der Tat sind die aus der verdünnteren Schwefelsäurelösung berechneten Molkonzentrationen der Hydroxoniumionen im Mittel grösser als dem halben Wert der aus der konzentrierteren Lösung erhaltenen n-Werte entspricht, obwohl sich die Molkonzentrationen wie 1:2 verhalten.

Merkwürdigerweise zeigt die Absorptionskurve der Hydroxoniumionen in Fig. 4 keine ausgeprägte Bandenstruktur, sondern besteht vielmehr, soweit sie von uns ermittelt wurde, aus Gebieten kontinuierlicher Absorption. Dieser Befund scheint dagegen zu sprechen, dass das $H^{\cdot}$, wie häufig angenommen wird, eine feste und eindeutige chemische Verbindung mit einer H_2O-Molekel bildet, denn eine solche Verbindung müsste wohl bestimmte Absorptionsbanden aufweisen. Es ist vielleicht eher anzunehmen, dass die H_3O-Ionen kurzlebige Gebilde darstellen[1]), in denen die Atomschwingungen der Wassermolekeln durch den Einfluss des elektrischen Feldes der H-Ionen in wechselndem Grade verändert worden sind.

Die beträchtliche Änderung, die das Spektrum der Wassermolekeln durch die Anlagerung der Wasserstoffionen erfährt, macht auch die katalytische Wirkung der H-Ionen im Falle der Rohr-

[1]) Wie E. H. L. Meyer (Physikal. Z. **32**, 293. 1931) ausführte, kann das Auftreten eines kontinuierlichen Untergrundes im Raman-Spektrum von Gemischen an Stelle von einzelnen Linien, die den Schwingungen assoziierter Molekeln gegeneinander entsprechen würden, ebenfalls durch einen fortwährenden Platzaustausch der betreffenden Molekeln gedeutet werden.

zuckerinversion verständlich, denn aus den Untersuchungen H. Goldschmidts über die Esterbildung aus Alkohol und Säuren ist zu schliessen, dass bei diesen Vorgängen und ebenso auch bei der Rohrzuckerinversion das mit dem Substrat solvatisierte Wasserstoffion das wirksame Agens ist[1]). Seine Wirksamkeit besteht im Falle der Zuckerinversion auf Grund des obigen Befundes offenbar darin, dass es die an die Rohrzuckermolekel anzulagernde H_2O-Molekel deformiert und dadurch in den reaktionsfähigen Zustand versetzt. Bei der Esterbildung sollte man das gleiche für die Alkoholmolekeln erwarten. Auch deren Absorptionsspektrum sollte also durch Wasserstoffionen eine entsprechende Änderung erfahren[2]).

b) Kalilauge.

Zur Untersuchung des Einflusses von OH-Ionen auf das Absorptionsspektrum des Wassers dienten verschieden konzentrierte Kalilaugen, die mit analysenreinem Ätzkali von Kahlbaum hergestellt wurden und deren Molkonzentrationen, Dichten und Wasserkonzentrationen in Tabelle 4 zusammengestellt sind.

Tabelle 4. Kalilaugelösungen.

Konzentration in Mol/Liter	Dichte ϱ	Wasserkonzentration c_w	Wasserkonzentration in $\frac{\text{Mole } H_2O}{\text{Mol } KOH}$
10·935	1·4337	0·8215	4·16
5·467	1·2379	0·9327	9·45
2·734	$1{\cdot}1261_5$	$0{\cdot}9744_5$	19·75

Fig. 5 enthält die Absorptionskurven dieser Lösungen. Bei allen Wasserbanden nimmt die Absorption mit zunehmender Konzentration des KOH ab und wächst dafür in den benachbarten langwelligen Gebieten an[3]). Die Extinktionsverminderung bei der 1., 2. und 4. Bande ist auch hier, wegen des überlagerten Depolymerisationseffektes durch die K-Ionen, geringer, als bei der 3. Bande bei 1·45 μ, die in den Salzlösungen nur äusserst wenig in ihrer Höhe herabgesetzt wurde[4]). Auch bei den Laugen können wir daher die Extinktionsverminderung der 1·45 μ-Bande als Mass für das durch die OH-Ionen gebundene Wasser verwenden. Die Anzahl z der auf

[1]) Vgl. hierzu G.-M. Schwab, Katalyse, Berlin 1931, S. 70. [2]) Dahingehende Versuche werden von uns unternommen. [3]) In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von K. Liese und K. Schaum (loc. cit.), die für die 1. und 2. Wasserbande dasselbe fanden. [4]) Vgl. die I. Mitteilung.

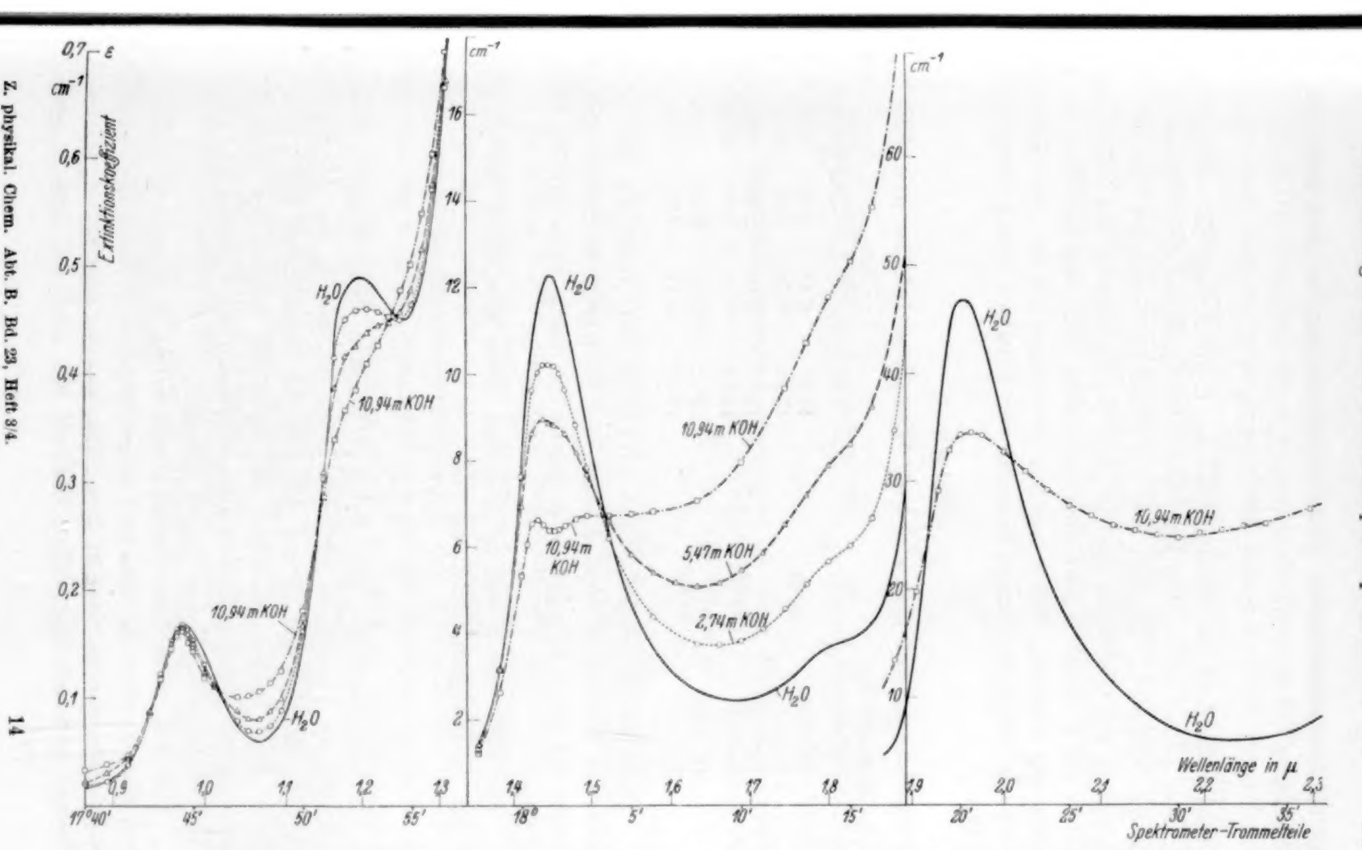


Fig. 5. Wasserabsorption in verschieden konzentrierten Lösungen von Kalilauge (10·94, 5·47 und 2·74 mol.) sowie in reinem Wasser.

ein H-Ion entfallenden Wassermolekeln ergibt sich dann analog Gleichung (2) zu

$$z = \frac{\varepsilon_f - \varepsilon_l}{\varepsilon_f} \cdot \frac{a}{n}, \tag{2a}$$

wenn a die Zahl der Wassermolekeln, n die Anzahl der OH-Ionen in 1 Liter Lauge und ε_l den Extinktionskoeffizienten des Wassers in der Lauge bedeutet. Ähnlich wie im Abschn. a) nehmen wir bei Anwendung von Gleichung (2a) an, dass die Extinktion der 1·45 μ-Bande durch die K-Ionen nicht verändert wird, was, wie erwähnt, in Annäherung zutrifft. Für z ergeben sich dann für die drei Kalilaugelösungen die in der letzten Kolonne von Tabelle 5 zusammengestellten Werte.

Tabelle 5.

Berechnung der Anzahl der Wassermolekeln pro OH-Ion.

Spektrometereinstellung	a	n	ε_f	ε_l	$\varepsilon_f - \varepsilon_l$	z
18° 1·25′ 18° 1·5′	45·52	10·935	12·27 12·22	6·38 6·36	5·89 5·86	2·00 2·00
18° 1·25′ 18° 1·5′	51·68	5·468	12·27 12·22	8·89 8·82	3·38 3·40	2·60 2·63
18° 1·25′ 18° 1·5′	53·99	2·734	12·27 12·22	10·22 10·17	2·05 2·05	3·30 3·32

Diese Werte stellen obere Grenzen dar, denn die für ε_l eingesetzten Messwerte sind infolge des Hydratationseffektes der K-Ionen, der die 1·45 μ-Bande ebenfalls ein wenig herabdrückt, etwas zu klein.

Mit Hilfe von z vermag man nun unter Benutzung der zu Gleichung (3) analogen Gleichung (3a)

$$\varepsilon_g = \frac{1}{1 - c_f}(\varepsilon_l - \varepsilon_f \cdot c_o) \tag{3a}$$

die Extinktionswerte der durch OH-Ionen beeinflussten Wassermolekeln zu berechnen und erhält so die in Fig. 6a dargestellten Kurven, die sich auf Grund der Art der Berechnung bei 1·45 μ im Werte Null treffen, während sie eigentlich wegen des tatsächlich vorhandenen geringen Hydratationseinflusses der K-Ionen unterhalb der Wellenlängenabszisse liegen müssten.

Um den wirklichen Verhältnissen näher zu kommen, haben wir noch eine untere Grenze für z durch folgende Überlegung ermittelt. Es ist anzunehmen, dass in dem Minimum der Absorption des reinen Wassers zwischen den beiden Maximis von 1·45 und 1·96 μ, also bei

der Spektrometereinstellung 18° 10′, eine Beeinflussung der Extinktion der KOH-Lösungen durch Depolymerisations- und Hydratationseffekte stark zurücktritt gegenüber den hohen Extinktionswerten des durch OH-Ionen veränderten Wassers. Die auf die Konzentrationseinheit umgerechneten Extinktionswerte des veränderten Wassers sollten also für die drei Lösungen bei 18° 10′ zusammenfallen[1]). Wir berechneten daher bei der Spektrometereinstellung 18° 10′ für jede Lösung mittels Gleichung (3a) die Extinktion des gebundenen Wassers

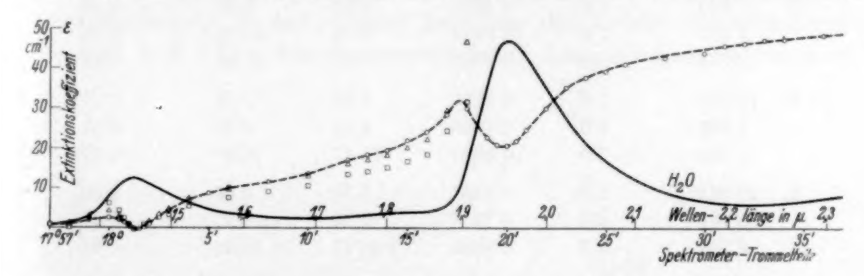


Fig. 6a. Berechnete Absorption (gestrichelt) der durch OH-Ionen beeinflussten Wassermolekeln in 10·94 (○), 5·47 (△) und 2·74 mol. (□) Kalilaugelösungen; z gleich 2·0 bzw. 2·6 bzw. 3·3 Molekeln Wasser pro OH-Ion.

unter der Annahme verschiedener z-Werte und stellten je drei z-Werte zusammen, die gleiche Extinktionswerte für die drei Konzentrationen ergaben.

Zu jedem z-Wert und jeder Konzentration gehört ein Wert c_f der Konzentration des freien Wassers, der die Berechnung der Extinktion des freien Wassers $\varepsilon_f \cdot c_f$ in der betreffenden Lösung ermöglicht. Wäre keine Hydratationserniedrigung der 1·45 μ-Bande durch den Einfluss der K-Ionen vorhanden (wie bei der Berechnung der oberen Grenzwerte für z angenommen wurde), so sollte am Bandenmaximum bei 18° 1·5′ die Extinktion der Lösung gleich der des freien Wassers in der Lösung sein, d. h. es wäre $\varepsilon_l = \varepsilon_f \cdot c_f$. Bei einer Verminderung der Extinktion des freien Wassers durch den Hydratationseffekt ist jedoch die berechnete Extinktion $\varepsilon_f \cdot c_f > \varepsilon_l$ und die Differenz $\varepsilon_l - \varepsilon_f \cdot c_f$ stellt am Maximum der 1·45 μ-Bande, also bei der Spektrometereinstellung 18° 1·5′ die jeweilige Herabdrückung der Bande durch den Hydratationseinfluss dar.

[1]) Auch die Hydroxoniumkurven der beiden Salzsäurelösungen deckten sich an dieser Stelle.

In Tabelle 6 sind mehrere Gruppen von z-Werten, die gleiche Extinktion bei 18° 1·5′ ergeben, sowie die aus ihnen berechneten Differenzen $\varepsilon_l - \varepsilon_f \cdot c_f$ am Maximum der 1·45 μ-Bande zusammengestellt; ε_f betrug bei dieser Spektrometereinstellung 12·22.

Tabelle 6.

Konzentration der Lösung in Mol/Liter	z-Werte	c_f	ε_l	$\varepsilon_f \cdot c_f$	$\varepsilon_l - \varepsilon_f \cdot c_f$
1. 10·935	0·8	0·8078	6·36	9·88	− 3·52
5·467	1·0	0·8942	8·82	10·93	− 2·11
2·734	1·0	0·9494	10·17	11·62	− 1·45
2. 10·935	1·6	0·6157	6·36	7·53	− 1·17
5·467	2·0	0·7884	8·82	9·63	− 0·81
2·734	2·0	0·8987	10·17	10·98	− 0·81
3. 10·935	1·9	0·5436	6·36	6·65	− 0·29
5·467	2·3	0·7567	8·82	9·27	− 0·45
2·734	2·3	0·8835	10·17	10·81	− 0·64
4. 10·935	2·5	0·3994	6·36	4·88	+ 1·48
5·467	3·0	0·6865	8·82	8·38	+ 0·44
2·734	3·0	0·8481	10·17	10·37	− 0·20

Man erkennt zunächst aus der zweiten und der letzten Kolonne von Tabelle 6, dass die Hydratationserniedrigung $|\varepsilon_l - \varepsilon_f \cdot c_f|$ der 1·45 μ Bande mit abnehmenden z-Werten zunimmt (4., 3., 2. und 1. Horizontalreihe). Für die Grösse der Hydratationserniedrigung haben wir nun einige Anhaltspunkte auf Grund der früheren Messungen an Salzlösungen, welche $|\varepsilon_l - \varepsilon_f \cdot c_f|$ nach oben und damit die z-Werte nach unten abzugrenzen gestatten.

Für die z-Werte in der Nähe von Eins wären die Differenzen zwar bei höheren Konzentrationen grösser als bei niederen, wie auf Grund der früheren Untersuchungen an Salzlösungen zu erwarten ist. Vergleichen wir jedoch ihre Absolutwerte mit den bei Salzlösungen gefundenen Erniedrigungen der 1·45 μ-Bande durch gelöste Kaliumsalze, so müssen wir feststellen, dass deren Hydratationseinfluss viel geringer ist. In einer 5·9 mol. KJ-Lösung (6·6 Mole Wasser pro Mol Salz) z. B. wird die 1·45 μ-Bande nur um 0·40 erniedrigt, in einer 4·0 mol. KCl-Lösung (12·2 Mole Wasser pro Mol Salz) nur um 0·12. Die z-Werte um Eins ergeben also einen viel zu grossen Einfluss des Hydratationseffektes auf die 1·45 μ-Bande in den KOH-Lösungen und sind somit sicherlich zu klein.

Die z-Werte grösser als 2 (3. Horizontalreihe in Tabelle 6) sind indessen auch nicht zulässig, denn sie ergeben Differenzen, deren Absolutwerte von grossen zu kleinen Konzentrationen anwachsen, während in den Salzlösungen die konzentriertesten Lösungen auch die stärkste Hydratationserniedrigung der 1·45 μ-Bande aufwiesen.

Die z-Werte liegen also zwischen 1 und 2, aber näher an 2 als an 1. Unter der Annahme, dass die auf die Konzentrationseinheit umgerechneten Extinktionskurven der durch die OH-Ionen beeinflussten Wassermolekeln in dem Gebiet zwischen den beiden Wasserbanden bei 1·45 und 1·96 μ für die verschiedenen Laugenkonzentrationen in

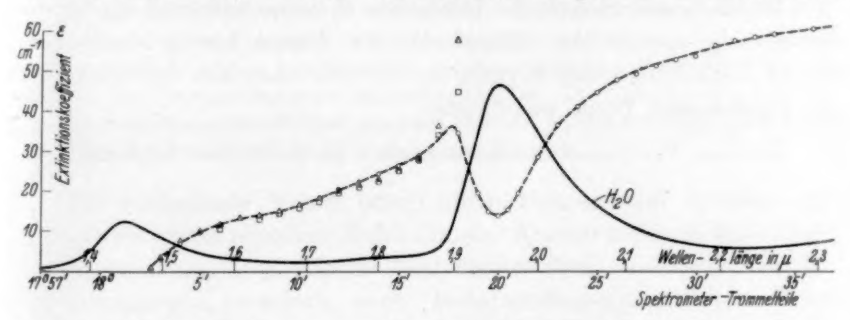


Fig. 6b. Berechnete Absorption (gestrichelt) der durch OH-Ionen beeinflussten Wassermolekeln in 10·94 (○), 5·47 (△) und 2·74 mol. (□) Kalilaugelösungen; z gleich 1·6 bzw. 2·0 bzw. 2·0 Molekeln Wasser pro OH-Ion.

derselben Weise zusammenfallen wie die Hydroxoniumkurven der Salzsäurelösungen, erhält man somit zwei Wassermolekeln pro OH-Ion als wahrscheinlichstes Ergebnis.

Die mit $z = 1·6$ für die 10·9 mol., $z = 2·0$ für die 5·5 und 2·7 mol. KOH-Lösung berechneten Absorptionskurven des durch die OH-Ionen beeinflussten Wassers sind in Fig. 6b wiedergegeben. An der Stelle der 1·45 μ-Bande würden sie wegen des Hydratationseffektes unterhalb der Abszisse liegen. Sie zeigen den gleichen qualitativen Verlauf wie die mit $z = 2·0$, $z = 2·6$ und $z = 3·3$ berechneten Kurven in Fig. 6a. Zwischen 1·45 und 1·96 μ decken sich die bei den verschiedenen Konzentrationen erhaltenen Werte.

Unmittelbar unterhalb jeder der beiden Wasserbanden scheint sich in den Kurven des beeinflussten Wassers je eine neue Absorptionsbande bemerkbar zu machen (Fig. 6a und 6b). Es ist jedoch möglich, dass diese beiden Maxima durch den Depolymerisations- und den

Hydratationseffekt vorgetäuscht werden; eine nähere Aufklärung kann erst die Untersuchung von Laugen mit anderen Kationen ergeben.

Die Absorptionskurve des durch *OH*-Ionen beeinflussten Wassers liegt wesentlich niedriger als die des Hydroxoniums, sie zeigt aber im allgemeinen den gleichen kontinuierlichen Verlauf zu beiden Seiten der Banden des reinen Wassers. Auch die *OH*-Ionen bilden also sehr wahrscheinlich keine feste chemische Verbindung mit den Wassermolekeln, sondern beeinflussen die zugehörigen Wassermolekeln in verschieden starkem Masse.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die Gewährung apparativer Hilfsmittel, der Justus Liebig-Gesellschaft für die Verleihung eines Stipendiums an den einen von uns (Breyer) zu ergebenstem Dank verpflichtet.

Breslau, Physikalisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Freie Rotation im Gitter des Monosilans.

Von

Klaus Clusius.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 21. 8. 33.)

Eine Charakteristik der Rotationsumwandlungen wird gegeben, nach der eine solche Umwandlung auch bei Monosilan zu erwarten ist. Die Reindarstellung dieses Gases wird beschrieben und die Ergebnisse von Messungen der Molwärme zwischen 10° abs. und dem Siedepunkt werden mitgeteilt. Eine Rotationsumwandlung tritt bei 63·45° auf, die im Gegensatz zum Schmelzpunkt bei 88·48° unscharf erscheint. Optische Versuche zeigen, dass unterhalb des Schmelzpunktes Monosilan schwach, unterhalb der Umwandlung stark doppelbrechend ist. Die eigentümliche Kurvenform der Rotationsumwandlungen, die nach tiefen Temperaturen allmählich, nach hohen plötzlich abfallen, findet eine qualitative Deutung.

Die vorliegende Arbeit bringt einen Beitrag zum Problem der freien Drehbarkeit einzelner Moleküle oder Atomgruppen in Kristallen. Die Anschauung, dass einzelne Gitterbestandteile nicht nur Oszillationsbewegungen, sondern auch Rotationsbewegungen um ihren Schwerpunkt ausführen können, ist erst verhältnismässig spät in die Theorie der festen Körper eingeführt worden. Simon und v. Simson haben zunächst beim Chlorwasserstoff darauf hingewiesen, dass im Kondensat mit steigender Temperatur aus einem Gitter niederer Symmetrie ein solches höherer hervorgeht und dass diese Tatsache wahrscheinlich durch Rotation um eine oder zwei Molekülachsen gedeutet werden könnte[1]). Indessen wurde ein exakter Beweis für das Vorliegen freier Drehbarkeit eines Moleküls im festen Körper erst später erbracht. Bonhoeffer und Harteck[2]) einerseits, sowie Clusius und Hiller[3]) andererseits, zeigten gleichzeitig und unabhängig auf verschiedenen Wegen, dass in gewöhnlichem festem Wasserstoff der rotatorische Freiheitsgrad des Orthowasserstoffes voll erhalten bleibt.

Pauling[4]) hat dann eine Reihe sonstiger Umwandlungen unter dem Gesichtspunkt des Auftretens freier Drehbarkeit in einheitlicher

[1]) F. Simon und C. v. Simson, Z. Physik **21**, 168. 1924. [2]) K. F. Bonhoeffer und P. Harteck, Z. physikal. Ch. (B) **4**, 136. 1929. [3]) K. Clusius und K. Hiller, Z. physikal. Ch. (B) **4**, 166. 1929. [4]) L. Pauling, Physic. Rev. **36**, 430. 1930.

Weise zusammengefasst und halbempirische Beziehungen angegeben, die die Möglichkeit für die Existenz freier Rotation abzuschätzen gestatten. Danach hat man sich vorzustellen, dass mit zunehmender Temperatur die Pendelschwingungen des Moleküls immer stärker werden und schliesslich in eine Rotationsbewegung übergehen, wenn genügend Energie zum Überschreiten der Ränder der Potentialmulde vorliegt, durch welche die Oszillationsbewegung zunächst festgelegt ist. Die Temperatur, bei der diese Rotationsumwandlung sich vollzieht, wird wesentlich nur durch die Tiefe der Potentialmulde bestimmt, während die Grösse des Trägheitsmomentes des drehbaren Gitterbestandteiles für die Zahl der Quanten massgebend ist, die zu ihrer Auffüllung notwendig sind.

In vielen Fällen tritt eine Rotationsumwandlung mit einer Gitteränderung zusammen auf und ist oft so scharf wie ein Schmelzpunkt. Diese Phasenübergänge bezeichnet man nach EHRENFEST[1]) zweckmässig als Phasenumwandlungen erster Ordnung. Sie werden durch einen diskontinuierlichen Verlauf der Entropie und der Molvolumina bei der Umwandlungstemperatur gekennzeichnet. Im Gegensatz dazu zeigen Phasenübergänge zweiter Art nur einen diskontinuierlichen Verlauf der spezifischen Wärme und des Ausdehnungskoeffizienten beim Maximum der Umwandlung. Die Frage, ob Rotationsumwandlungen ohne Umkristallisation als Phasenumwandlung zweiter Ordnung anzusprechen sind, wurde von EHRENFEST offengelassen. Die Umwandlungen der Ammoniumsalze[2]) und des Methans scheinen jedoch Beispiele solcher Typen darzustellen, wenn sie auch noch nicht daraufhin erschöpfend untersucht worden sind. Jedenfalls zeigt der Verlauf der Dichte[3]) und der spezifischen Wärme[4]) an der Stelle der Rotationsumwandlung beim Methan genau dasselbe charakteristische Verhalten wie beim flüssigen Helium, für das die EHRENFESTsche These der Umwandlung zweiter Ordnung entwickelt wurde.

Die PAULINGschen Betrachtungen lassen sich auf das Ammonium- oder das ähnliche Phosphoniumion[5]) wegen der störenden elektro-

---

[1]) P. EHRENFEST, Pr. Acad. Amsterdam **36**, 153. 1933. [2]) F. SIMON, Ann. Physik **68**, 263. 1922. F. SIMON und CL. v. SIMSON und RUHEMANN, Z. physikal. Ch. **129**, 339. 1927. K. CLUSIUS und P. HARTECK, Z. physikal. Ch. **134**, 243. 1928. J. L. CRENSHAW und I. RITTER, Z. physikal. Ch. (B) **16**, 143. 1932. [3]) W. HEUSE, Z. physikal. Ch. (A) **147**, 282. 1930. [4]) K. CLUSIUS, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 41. 1929. [5]) Beim Phosphoniumjodid ist zwischen flüssiger Luft und Zimmertemperatur keine Umwandlung gefunden worden (L. CRENSHAW und J. RITTER, loc. cit.). Es

statischen Wechselwirkungen schlechter anwenden als auf das in sich abgeschlossene Methanmolekül. Es wurde daher versucht, für das Homologe des Methans, das Monosilan, das Auftreten der Rotation im Gitter experimentell nachzuweisen. Es ergab sich in Übereinstimmung mit der Erwartung, dass festes Monosilan bei 63·4° abs. eine Umwandlung besitzt, die sicher mit dem Auftreten der freien Drehbarkeit zusammenhängt. Diese Umwandlung findet jedoch im Gegensatz zum Methan auffälligerweise unter anderen kristallographischen Bedingungen statt.

Experimentelles.

Die experimentelle Bestimmung der spezifischen Wärme wurde in einem Kupfercalorimeter mit Hilfe der früher vom Verfasser beschriebenen Apparatur[1]) durchgeführt, die jedoch in verschiedener Hinsicht vereinfacht und verbessert wurde.

Zur Temperaturmessung diente wiederum das Bleiwiderstandsthermometer. Die Ermittelung der auf elektrischem Wege zugeführten Heizenergie geschah durch Widerstandsbestimmung des Heizdrahtes und Kompensation der Heizstromstärke gegen ein Normalelement; die Heizdauer konnte an einer Stoppuhr, die in $^1/_{50}$ Sekunden geteilt war, abgelesen werden; diese Uhr wurde auf der Göttinger Sternwarte an die internationale Sekunde angeschlossen. Zur Abkühlung auf 10° abs. diente zuerst flüssiger und dann fester Wasserstoff.

Das optische Verhalten des festen Monosilans wurde in einer kleinen 12 mm im Durchmesser aufweisenden Quarzglasküvette von 0·1 mm Plattenabstand untersucht. An dieser war, ähnlich wie es schon WAHL[2]) angegeben hat, ein Quarzröhrchen angeschmolzen, um das zu untersuchende Gas zuzulassen. Die Küvette fand in einem kleinen DEWAR-Gefäss Platz, dessen Wände nur 0·08 mm dick waren und infolgedessen die Betrachtung des Inhaltes nicht störten. Zur Beobachtung diente ein einfaches Polarisationsmikroskop in horizontaler Stellung mit einem schwach vergrössernden Objektiv. Die Kü-

ist unwahrscheinlich, dass die Umwandlung bei noch tieferer Temperatur erfolgt, da die Oszillationsbewegungen der PH_4-Gruppe sicher in einer tieferen Potentialmulde als z. B. bei Monosilan verlaufen. Übrigens ist nach dem röntgenographischen Befund von R. G. DICKINSON (J. Am. chem. Soc. **44**, 1489. 1922) in Phosphoniumjodid durchaus eine tetraedrische Anordnung der H-Atome möglich, so dass die von den Ammoniumhalogeniden her bekannte Schwierigkeit für die Unterbringung der H-Atome nicht auftritt und die Annahme freier Drehbarkeit nicht notwendig ist.

[1]) K. CLUSIUS, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 41. 1929. [2]) W. WAHL, Z. physikal. Ch. **84**, 101. 1913.

vette konnte durch einen Strahl flüssigen Wasserstoffes gekühlt werden, wodurch die Verflüssigung und Kristallisation des Monosilans rach gelang. Lässt man keinen Wasserstoff mehr zutreten, so erwärmt sich der Inhalt des DEWAR-Gefässes langsam von oben her, so dass man im Gesichtsfeld leicht alle Veränderungen beobachten kann, die durch die fortschreitende Temperaturerhöhung bewirkt werden.

Die Herstellung von reinem SiH_4 geschah im wesentlichen nach den von STOCK und SOMIESKI ausgearbeiteten Vorschriften über die Verarbeitung des bei der Zersetzung von Magnesiumsilicid erhaltenen Rohgases[1]). Abweichend von dem Vorgehen dieser Autoren wurde das notwendige Magnesiumsilicid aus reinstem Kieselsäureanhydrid von Kahlbaum und Magnesiumspänen nach GRIGNARD von Merck hergestellt. 1 Teil SiO_2 und 2 Teile Mg wurden in einer Pulverflasche möglichst innig gemischt und in einen eisernen zylindrischen Tiegel von 7 cm innerer Höhe und 15 cm innerem Durchmesser durch Erhitzen einer Tiegelstelle mit dem Gebläse zur Reaktion gebracht (etwa 300 g). Infolge der grobkörnigen Beschaffenheit des verwendeten Magnesiums war eine Kühlung während der Reaktion mit Wasser nicht erforderlich, und das bei Gelbglut entstandene Reaktionsprodukt zeigte die richtige kristalline blauschwarze Beschaffenheit. Das so erhaltene Präparat gab übrigens die gleichen Ausbeuteverhältnisse wie das von STOCK und SOMIESKI hergestellte Silicid.

Zur Gewinnung des Rohgases wurden im ganzen dreimal 205 g durch Einwerfen in je 5 Liter 10% iger Salzsäure zersetzt; das gebildete Rohgas wurde mit flüssiger Luft ausgefroren. Die von den drei Darstellungen vereinigten Ausbeuten wurden zunächst einer rohen fraktionierten Destillation unterworfen, bei der die bis $-80°$ absiedenden Anteile gesondert aufgefangen wurden. Aus diesem Rohprodukt wurde schon ziemlich reines SiH_4 nach der STOCKschen Vorschrift durch Fraktionieren bei $-130°$ C aus einem Petrolätherbad abgetrennt. Das gewonnene Monosilan kam dann in ein Bad von flüssigem Methan, das in sehr bequemer und eleganter Weise die Isolierung reinsten Monosilans bei etwa 11 mm Druck gestattete. Nach Abtrennung aller Vor- und Rückläufe waren zuletzt 8·15 g reinsten Monosilans gewonnen worden.

Reinheitskriterien. Für die Reinheit der zu den Messungen verwendeten Substanz spricht die Schärfe des Schmelzpunktes, der in Abhängigkeit von dem Mengenverhältnis von fester und flüssiger Phase genau untersucht wurde. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 1.

Prozente flüssiger Phase	Schmelztemperatur in Grad
4·2	88·487
13·8	88·492
45·5	88·487
61·4	88·483
77·2	88·483
93·1	88·483
	Mittel: $88·48 \pm 0·05°$ abs.

[1]) A. STOCK und C. SOMIESKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **49** (1), 111. 1916.

Schmelztemperatur nach STOCK und SOMIESKI = 88·2° abs. Der Schmelzpunkt ist somit auf 0·009° scharf. Dieser Umstand ist im Zusammenhang mit den beim Umwandlungspunkt beobachteten Erscheinungen von besonderer Wichtigkeit. Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass auffälligerweise der Schmelzpunkt des Monosilans um mehr als 2° tiefer als der des Methans liegt; ein Umstand, den STOCK schon bemerkt und zur Veranlassung genommen hat, an der Richtigkeit des Methanschmelzpunktes von 90·6° abs. zu zweifeln. Man kann jedoch mit aller Sicherheit behaupten, dass dieser Unterschied reell ist und dass das Methan als erstes Glied in der Reihe der homologen Tetrahydride eine Sonderstellung einnimmt, da vom Monosilan ab der Schmelzpunkt regelmässig ansteigt. Als weiterer Beweis für die Reinheit des Versuchsmaterials muss noch erwähnt werden, dass ein anomaler Anstieg der spezifischen Wärme bis dicht an den Schmelzpunkt heran nicht gefunden wurde.

Korrekturen. Die Menge des verwendeten Siliciumwasserstoffes wurde in der früher beschriebenen Weise durch eine Druck- und Volumenmessung bei bekannter Temperatur ermittelt. Da für die Abweichung vom idealen Gaszustand für SiH_4 keinerlei Daten vorliegen, musste der Wert für den zweiten Virialkoeffizienten unter Zuhilfenahme des Theorems der übereinstimmenden Zustände abgeschätzt werden. Es ergab sich dann für 20° C ein B-Wert von -130 cm³, wodurch unter den Versuchsverhältnissen eine Korrektur von etwa 3·5‰ bedingt wurde. Weiterhin war zu berücksichtigen, dass die Substanz das Calorimeter nicht vollständig ausfüllte, so dass in der Nähe des Siedepunktes durch partielle Verdampfung während der Energiezufuhr zu hohe spezifische Wärmen vorgetäuscht wurden. Mit Hilfe der von STOCK gemessenen Dampfdruckkurve konnte in dem fraglichen Temperaturintervall die Verdampfungswärme ermittelt und eine entsprechende Korrektur angebracht werden[1]). Diese war unterhalb von 115° abs. gänzlich zu vernachlässigen und stieg dann bis 160° abs. auf maximal 2·5% an. Da die Dichte des SiH_4 am Siedepunkt unbekannt ist, musste sie unter Zugrundelegung eines mittleren für tiefsiedende Kohlenwasserstoffe gültigen Ausdehnungskoeffizienten aus der bekannten Dichte von 0·68 am Schmelzpunkt errechnet werden. Die Unsicherheit, die durch dieses Vorgehen in die Resultate für die Flüssigkeit am Siedepunkt hineingebracht wird, dürfte 0·5% kaum übersteigen und bereits 10° tiefer erheblich geringer sein.

Ergebnisse.

Die Ergebnisse der Messung der spezifischen Wärme sind in Tabelle 2 zusammengefasst und zur Veranschaulichung der charakteristischen Kurvenform in der beigefügten Figur wiedergegeben. Die spezifische Wärme steigt von 10° abs. regelmässig an, bis sich etwa in der Nähe von 50° abs. ein anomaler Anstieg überlagert, der bis zu ausserordentlich hohen Werten in der Nähe von 63·4° abs. führt. Darauf sinkt die spezifische Wärme abrupt und befolgt weiter einen normalen Anstieg bis zum Schmelzpunkt von 88·5° abs. Die spezifische

[1]) Siehe auch A. EUCKEN, Handb. d. Experimentalphysik, VIII, Teil 1, S. 291 bis 293, 1929.

Wärme der Flüssigkeit zeigt nur noch eine relativ geringfügige Zunahme bis zum Siedepunkt.

Tabelle 2. Spezifische Wärme des SiH_4.

Zur Messung kamen 0·25349 Mole = 8·1348 g SiH_4.

T^0 abs.	C_p	T^0 abs.	C_p	T^0 abs.	C_s flüssig
$11{\cdot}3_5$	0·759	60·0	12·40	90·3	14·22
$12{\cdot}0_6$	0·891	61·1	13·82	93·3	14·42
$12{\cdot}8_0$	0·982	61·8	13·35	97·2	14·56
$13{\cdot}4_5$	1·096	61·9	14·90	101·6	14·44
$14{\cdot}5_0$	1·273	R.U.P. bei 63·45° abs.		107·1	14·56
$15{\cdot}4_3$	1·413	65·5	11·45	112·7	14·64
$16{\cdot}6_0$	1·654	65·6	11·17	118·4	14·63
$16{\cdot}8_5$	1·671	68·9	11·58	124·0	14·64
$17{\cdot}9_0$	1·868	69·8	11·56	129·3	14·64
$19{\cdot}0_1$	2·053	72·4	11·83	134·3	14·60
20·9	2·381	73·6	11·89	139·8	14·63
20·8	2·412	76·0	12·15	145·1	14·62
21·7	2·594	77·2	12·08	150·2	14·82
25·8	3·452	79·7	12·29	155·3	14·77
29·8	4·262	80·8	12·35	159·2	14·89
33·0	4·900	83·2	12·56		
36·4	5·557	84·2	12·60		
39·8	6·225	86·7	12·77		
43·2	6·867	87·1	12·75		
46·6	7·609	S.P. bei 88·48° abs.			
50·4	8·480				
54·4	9·637				
57·5	10·60				
57·8	11·11				
58·2	10·98				

Schmelz- und Umwandlungswärme wurden in der üblichen Weise ermittelt. Um zu einem definierten Wert für die Umwandlungswärme zu gelangen, war es natürlich notwendig, die spezifische Wärme des Kondensates bis zum Maximum der Umwandlung zu extrapolieren. Diese Extrapolation wurde so vorgenommen, dass die C_p-Kurve bei 63·4° abs. einen Wert von 16·5 cal erreicht; die in der Tabelle 3 neben

Tabelle 3. Schmelz- und Umwandlungswärme des SiH_4 (0·25349 Mole).

	Zugeführte Wärme pro Mol in cal	Temperaturintervall in Graden	Wärmetönung cal	Mittel
Umwandlungswärme	177·26	62·206 bis 64·339	147·0	147·1
	169·06	62·595 bis 64·145	147·2	
	170·58	62·585 bis 64·264	147·2	
Schmelzwärme	176·55	87·993 bis 89·282	159·0	159·5
	169·94	88·316 bis 89·037	160·0	

den Ergebnissen für die Schmelzwärme mitgeteilten Werte für die Umwandlungswärme sind unter dieser Annahme errechnet worden.

Nimmt man an, dass der normale Verlauf der spezifischen Wärme durch den gestrichelten Kurvenzug dargestellt wird[1]), so findet man

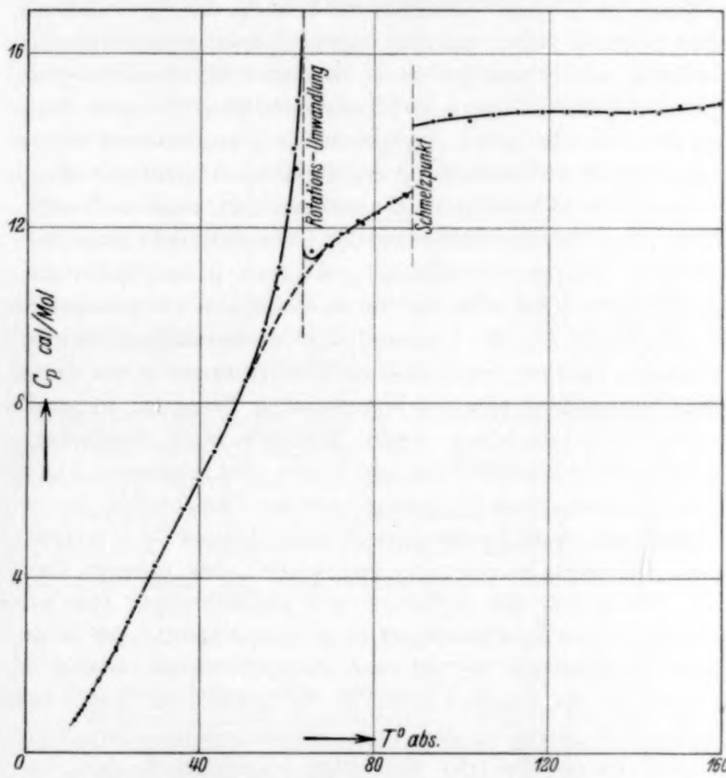


Fig. 1. Molwärme des festen und flüssigen Monosilans.

[1]) Dieser normale Verlauf der spezifischen Wärme sollte prinzipiell als Summe einer DEBYE-Funktion, die die Schwerpunktsschwingungen des Gitters berücksichtigt, einer PLANCK-EINSTEIN-Funktion, die die Kippschwingungen des Einzelmoleküls wiedergibt, und eines Korrektionsgliedes für die Umrechnung der spezifischen Wärme C_p auf C_v darstellbar sein. In der Tat gilt mit einer Genauigkeit von etwa 1% zwischen 10° und 63·4° abs.:

$$C_{p\ \text{beob}} = D\left(\frac{98}{T}\right) + PE\left(\frac{199}{T}\right) + 5{\cdot}75 \cdot 10^{-4} \cdot T \cdot C_p\,(C_{v\ \text{DEBYE}} + C_{v\ \text{EINST.}})\,.$$

Bei höheren Temperaturen versagt diese Beziehung, wie zu erwarten ist, da die Voraussetzung für das Vorhandensein der Kippschwingungen bei der freien Rotation fehlt.

durch graphische Integration, dass bis zur Umwandlung 19 cal durch den anomalen Anstieg der spezifischen Wärme verbraucht werden. Man erkennt so, dass 88·5 % der bei der Umwandlung insgesamt aufgenommenen Wärmemenge (147 + 19 cal) innerhalb von etwa 1° verbraucht werden[1]). Alle Versuche, die Schärfe der Umwandlung festzustellen, stiessen jedoch auf eine eigentümliche Schwierigkeit. Während nämlich am Schmelzpunkt in längstens 60 Sekunden nach einer Energiezufuhr unabhängig vom Phasenverhältnis eine ganz bestimmte Temperatur erreicht wurde, zeigte unter ganz entsprechenden Bedingungen bei der Umwandlung der zunächst überhitzte Calorimeterinhalt auch nach 25 Minuten noch eine dauernde langsame Temperaturabnahme. Eine integrale Messung der Umwandlungswärme, die etwa 4 Minuten in Anspruch nahm, ging dagegen ganz glatt vonstatten. Dieses Verhalten wird offenbar durch einen abnorm grossen Temperaturkoeffizienten für die Umwandlungsgeschwindigkeit bewirkt.

Deuteten die eben beschriebenen Erscheinungen schon darauf hin, dass die Umwandlung ziemlich komplizierter Natur ist, so machte die optische Untersuchung dieses Ergebnis noch deutlicher. Das flüssige Monosilan kristallisierte sehr leicht. Bei langsamer Abkühlung wuchsen zunächst grosse Kristallite über das Gesichtsfeld, die bei weiterer Abkühlung meist in eine grosse Anzahl kleiner Zwillingskristallite zerfielen. Bisweilen konnte man beobachten, dass grössere Zwillingslamellen direkt aus der Schmelze mit gleichförmiger Geschwindigkeit gebildet wurden. Diese unter dem Schmelzpunkt des Monosilans erhaltene Modifikation ist schwach doppelbrechend; dabei ist die Aufhellung, die der einzelne Kristallit bei gekreuzten Nicols bewirkt, durchaus gleichmässig, so dass keine Spannungsdoppelbrechung vorliegt. Stets ist ein Teil der Kristallite so orientiert, dass die Auslöschung bestehen bleibt. Bedeckt ein solcher Kristall gerade das ganze Gesichtsfeld, so kann das Vorliegen einer isotropen Phase vorgetäuscht werden.

Bei weiterer Abkühlung tritt plötzlich — unterhalb 63·4° — starke Aufhellung des Gesichtsfeldes ein, und eine kräftige Doppelbrechung macht sich bemerkbar. Zugleich werden sehr schöne Interferenzfarben sichtbar. Das Aussehen der Erscheinung ändert sich — wie zu erwarten — bis 20° abs. nicht weiter. Beim Erwärmen tritt

[1]) Die gesamte Umwandlungswärme von 166 cal ist bemerkenswerterweise grösser als die Schmelzwärme; nur bei Sauerstoff ist zur Zeit ein ähnlicher Sachverhalt bekannt.

dann wieder die schwach doppelbrechende Modifikation auf, die aber aus der Tieftemperaturmodifikation stets in sehr kleinen Kriställchen entsteht, die bei der Annäherung an den Schmelzpunkt rasch rekristallisieren.

Theoretisches.

Es ist einigermassen überraschend, dass beim Monosilan die Rotationsumwandlung deutlich mit einer Gitteränderung gekoppelt ist, während beim Methan wahrscheinlich keine Umkristallisation stattfindet[1]). Trotz dieser Verschiedenheit hängt die Umwandlung bei 63·4° abs. zweifellos mit der freien Drehbarkeit im Gitter zusammen.

Mit allem Vorbehalt wenden wir zunächst die numerischen Überlegungen von PAULING auf das vorliegende Problem an, wobei aber die unzulängliche theoretische Begründung der im folgenden angeführten Formel ausdrücklich betont sei. Am Umwandlungspunkt soll nämlich gelten:

$$n_0 + 1 = \frac{3\,T'}{4\,\Theta_R}.$$

Dabei bedeutet n_0 die Zahl der Schwingungsquanten, die bei der Umwandlung merklich angeregt sind. Als Mass für die Tiefe der Potentialmulde dient die Temperatur T', bei der die Molwärme gerade 5 cal erreicht[2]). Das Trägheitsmoment, bzw. die entsprechende charakteristische Temperatur Θ_R des drehbaren Gitterbestandteiles bestimmt ebenfalls die Wahrscheinlichkeit für den Übergang von

[1]) W. WAHL (Pr. Roy. Soc. (A) 89, 18. 1914) berichtet allerdings über eine doppelbrechende Modifikation des Methans bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffes. Eine Wiederholung seiner Versuche bis 14° abs. hinab zeigte jedoch — wenigstens in der verwendeten engen Küvette — keinerlei Anzeichen für eine Umkristallisation des Methans. Die untersuchte reine Methanprobe erwies sich bis zum Schmelzpunkt hinauf als völlig isotrop.

[2]) Diese Festsetzung entbehrt jeder zwingenden Begründung. Viel eher sollte man die charakteristische Temperatur der EINSTEIN-Funktion (siehe S. 219, Fussnote 1) als Mass für die Tiefe der Potentialmulde verwenden können; PAULING selbst bemerkte aber schon, dass ein solches Vorgehen keine guten Ergebnisse liefert, obwohl es prinzipiell vorzuziehen ist. Übrigens ist gerade der Umstand, dass zur Ermittlung von T' die spezifische Wärme des Kondensates bei tiefen Temperaturen herangezogen werden muss, zweifellos eine grosse Erschwernis für jede heuristische Anwendung der Theorie, da der Verlauf der spezifischen Wärme aus anderen Daten — etwa mit Hilfe der LINDEMANNschen Schmelzpunktformel — nicht sicher festgestellt werden kann. Es bleibt in den meisten Fällen nichts weiter übrig, als eine experimentelle Bestimmung der C_p-T-Kurve vorzunehmen, wobei schon das Experiment zu der Entscheidung führt, ob eine Rotationsumwandlung vorliegt oder nicht.

Pendelung in freie Drehbarkeit. Die Formel besagt, dass die Zahl der Quanten, die bei einer bestimmten Temperatur angeregt sind, um so kleiner ist, je rascher die spezifische Wärme ansteigt (flache Potentialmulde) und je kleiner das Trägheitsmoment ist (grosses Θ_R). Sind solche Bedingungen vorhanden, so wird n_0 nahe bei kleinen Zahlen liegen; in diesem Falle können schon bei relativ tiefen Temperaturen, jedenfalls noch unter dem Schmelzpunkt, diese n_0-Quanten erregt werden, wodurch die Rotation im Gitter einsetzt.

Das Trägheitsmoment des Monosilans kann mit Hilfe des Tetrachlorides dieses Elementes abgeschätzt werden, indem man den bekannten Abstand des Halogenatoms vom Siliciumatom[1]) um die Differenz des Abstandes $C-Cl$ und $C-H$ vermindert. In der folgenden Tabelle sind die Zahlenwerte für die Trägheitsmomente, sowie für die Grössen Θ_R, T' und die Umwandlungstemperaturen eingetragen.

	$I \cdot 10^{40}$ CGS	Θ_R	$3\,T'$	n_0	T_{RU} beob
CH_4	5·4	7·5	55°	~1	20·4°
SiH_4	7·5	5·4	100°	3—4	63·4°

Die Tabelle zeigt, dass die Potentialmulde des Methans nur etwa halb so tief als die des Monosilans ist. Ausserdem fällt beim Methan die Nullpunktsenergie prozentual viel stärker ins Gewicht, weswegen der Umwandlungspunkt auch sehr niedrig liegt. Das Maximum der Rotationsumwandlung des Monosilans ist dementsprechend nach sehr viel höheren Temperaturen zu verschoben.

Die tiefere Potentialmulde des Monosilans weist ferner auf grössere Wechselwirkungskräfte zwischen den einzelnen Molekülen hin. Diese werden wohl durch die grössere Polarisierbarkeit des Siliciums gegenüber dem Kohlenstoff bewirkt. Die optischen Versuche stehen nicht im Widerspruch mit der Möglichkeit, dass das Monosilan bei tiefen Temperaturen in einem Gitter niederer Symmetrie kristallisiert. Mit steigender Temperatur fangen erst wenige, später aber immer mehr Moleküle an frei zu rotieren, wodurch prinzipiell die Einstellung einer höheren Symmetrie gefordert und schliesslich am Maximum der Umwandlung zwangsläufig erreicht wird; immerhin bleibt der Kristall auch hier noch doppelbrechend.

Auch beim Monosilan zeigt die spezifische Wärme den für Rotationsumwandlungen charakteristischen Kurvenverlauf; auch hier ist

[1]) R. Wierl, Ann. Physik 8, 521. 1931.

die Kurve auffallend unsymmetrisch, indem sie von tiefen Temperaturen her allmählich bis zu grosser Steilheit ansteigt und dann plötzlich auf normale Werte abfällt. Dieses Verhalten ist deswegen so auffällig, weil man in Analogie zu dem Kurvencharakter bei einer Gasdissoziation auch bei einem Gleichgewicht im festen Zustand eher einen symmetrischen Kurvenverlauf erwarten würde.

Die Erklärung für dieses eigentümliche Verhalten ist in der starken Koppelung der Einzelmoleküle im festen Körper zu suchen[1]. Verschiedene Anzeichen sprechen dafür, dass der Energiebedarf zur Anregung der freien Drehbarkeit eines einzelnen Moleküls sehr viel grösser ist, als wenn schon ein oder gar mehrere benachbarte Moleküle ihrerseits frei rotieren. Wäre nämlich die freie Drehbarkeit der ersten Moleküle im Gitter nicht ausserordentlich stark behindert, so müssten die Umwandlungen schon bei viel tieferen Temperaturen eintreten, zumal nach Teller und Weigert das Maximum der spezifischen Wärme beim gehemmten eindimensionalen Rotator schon erreicht wird, wenn kT erst ein Fünftel der zur Überwindung der Potentialschranke notwendigen Energie beträgt[2].

Zur Verdeutlichung der vorliegenden Verhältnisse benutzen wir ein Bild und denken an einen gesättigten stark assoziierenden Dampf. Man teile nun den Gasraum in Zellen ein, von denen jede gerade so gross ist, dass sie ein unassoziiertes Gasmolekül fassen kann. Jede solche Zelle ordnen wir einem Molekül des Festkörpers zu; dabei soll einem rotierenden Molekül im Kristall eine besetzte Zelle, einem nicht rotierenden eine freie Zelle entsprechen. Die Anzahl der besetzten Zellen muss man als variabel ansehen; wir denken uns die zu ihrer Auffüllung notwendigen Moleküle einer als Vorratsbehälter dienenden Flüssigkeit entnommen. Der Vermehrung der besetzten Zellen und damit der Dampfmoleküle entspricht der Beginn der Rotation im Festkörper. Der Verdampfungsarbeit entspricht die Energie, die zur Auslösung der freien Rotation eines Moleküls nötig ist. Ebenso wie weniger Energie verbraucht wird, wenn zwei Moleküle in benachbarte, als wenn sie in getrennte Zellen gelangen, so ist auch weniger Energie erforderlich, um Nachbarmoleküle im festen Körper frei drehbar zu machen. Bei zunehmender Dichte des Dampfes werden

---

[1]) Siehe auch E. Teller und K. Weigert, Nachr. Götting. Ges. **1933**, 219.

[2]) Die folgenden Betrachtungen weichen von den früheren insofern ab, als Pauling zur Grundlage seiner Abschätzungen die Annahme macht, dass die Umwandlung eintritt, wenn $k \cdot T$ gleich der Potentialschwankung wird.

immer häufiger benachbarte Zellen besetzt, die Verdampfungswärme nimmt dann ab, und man nähert sich dem kritischen Punkt, dem der Umwandlungspunkt im festen Körper durchaus entspricht[1]).

Nach dieser Überlegung ist daher bei tiefen Temperaturen die Verdampfungswärme gross, aber die Zahl der neubesetzten Zellen klein, so dass der mit einer bestimmten Temperaturerhöhung verknüpfte Wärmeeffekt klein bleibt. Bei hohen Temperaturen nimmt zwar die Verdampfungswärme ab, aber die Zahl der besetzten Zellen stark zu, so dass insgesamt ein grösserer Wärmeeffekt sich bemerkbar macht.

Ganz entsprechend wird der erste Teil des anomalen Anstieges bei der Rotationsumwandlung nur von sehr wenigen Molekülen bewirkt, die aber zur freien Drehbarkeit eine relativ hohe Energie benötigen. Mit steigender Temperatur nimmt infolge der Koppelung diese Anregungsenergie zwar immer mehr ab, die Zahl der Rotatoren aber so viel stärker zu, dass durch Überkompensation ein immer steilerer Anstieg der spezifischen Wärme resultiert. Wenn etwa 10% aller Gitterbestandteile rotieren, ist die Wahrscheinlichkeit, dass jedes der Moleküle einen frei drehbaren Nachbarn hat, sehr gross, so dass der Rest nahezu auf einmal frei drehbar wird. Dann ist die Umwandlung plötzlich beendet und die spezifische Wärme sinkt wieder auf normale Werte. Da sich zeigt, dass die spezifische Wärme bei den Rotationsumwandlungen sehr viel steiler mit der Temperatur ansteigt, als die entsprechende Grösse beim Dampf (das ist das Produkt aus Verdampfungswärme und Konzentrationszunahme), so muss man schliessen, dass die der Assoziation entsprechenden Koppelungsgrössen im festen Körper energetisch sehr stark ins Gewicht fallen. Es scheint nicht ausgeschlossen, dass dieser Effekt durch bestimmte Phasenbeziehungen zwischen den Rotatoren erreicht wird.

Für diese Erklärung des Zustandekommens des Maximums der Rotationsumwandlungen spricht das Verhalten des Molvolumens des Methans. Man kann nämlich annehmen, dass die Volumenänderung bei der Umwandlung der Zahl der freiwerdenden Moleküle proportional ist. Nach den Beobachtungen HEUSES[2]) tritt nun die Volumenänderung praktisch zwischen 20·10° und 20·48° ein; dagegen sind etwa 30% der Umwandlungswärme schon bis zu 20·10° verbraucht. Da eine ent-

[1]) Allerdings ist die Abnahme der Verdampfungswärme nicht allein auf die Konzentrationserhöhung im Dampf, sondern auch auf die Abnahme der Flüssigkeitsdichte zurückzuführen, was hier nicht in Betracht gezogen wurde.

[2]) W. HEUSE, loc. cit., S. 286.

sprechende Volumenzunahme nicht stattgefunden hat, muss man schliessen, dass dieser Wärmeeffekt nur durch eine prozentual geringe Anzahl von Molekülen ausgelöst worden ist, die aber eine viel grössere Energiezufuhr zur Anregung brauchten als der Rest[1]).

Jetzt wird es auch verständlich, warum die Umwandlungswärme nicht wesentlich grösser ist als kT. Die Rechnung von TELLER und WEIGERT kann eben nur auf die ersten losrotierenden Moleküle übertragen werden, für deren grossen Energiebedarf wir ja auch andere Anhaltspunkte angeführt haben. Die viel geringere Umwandlungswärme, die für den Hauptanteil einzusetzen ist, drückt den Gesamtwert dann so stark herunter, wie es beobachtet wurde.

Zusammenfassung.

1. Die spezifische Wärme und Schmelzwärme von reinem Monosilan wird zwischen 10° abs. und dem Siedepunkt ermittelt. Bei 63·4° abs. weist Monosilan eine Rotationsumwandlung auf, deren Energieverhältnisse genau bestimmt werden.

2. Monosilan erstarrt aus der Schmelze zu schwach doppelbrechenden Kristallen, die unterhalb von 63·4° abs. in eine stark doppelbrechende Form übergehen.

3. Die Ergebnisse werden im Vergleich mit den bei Methan beobachteten Erscheinungen besprochen. Die eigentümliche unsymmetrische Kurvenform der Rotationsumwandlungen findet eine qualitative Deutung durch die Berücksichtigung der starken Koppelung der Rotatoren untereinander.

Herrn Prof. Dr. V. M. GOLDSCHMIDT habe ich für die liebenswürdige Überlassung des Polarisationsmikroskops zu danken. Ebenso bin ich Herrn Dr. LAVES und Dr. ERNST für ihre Unterstützung bei den optischen Versuchen dankbar. Zu besonderem Dank fühle ich mich ferner Herrn Dr. TELLER verpflichtet, da er mir Gelegenheit zu mehrfacher Diskussion der hier beschriebenen Ergebnisse gegeben hat.

[1]) Dieser Schluss ist nur dann gerechtfertigt, wenn das Gleichgewicht zwischen rotierenden und pendelnden Molekülen sich schnell einstellt. Anderenfalls könnten Verzögerungserscheinungen sich insofern störend bemerkbar machen, als die Messungen für die Raumerfüllung und den Verlauf der Molwärme verschiedenen Zuständen des Gitters zuzuordnen sind.

Göttingen, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Der strukturelle Feinbau der strukturisomeren Kohlenwasserstoffe Quaterphenyl- und Triphenylbenzol.

Von

Eduard Hertel und Georg H. Römer.

(Aus der physikalisch-chemischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Bonn.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 8. 33.)

Die röntgenographische Strukturanalyse von Quaterphenyl und symmetrischem Triphenylbenzol wird mitgeteilt und der strukturelle Feinbau der Kristallgitter diskutiert.

Wir haben vor kurzem gezeigt[1]), dass der strukturelle Feinbau des Terphenyls weitgehend analog dem des Diphenyls ist, der wesentliche Unterschied besteht nur in der Verlängerung einer Identitätsperiode um einen Betrag, der der Ausdehnung des hinzugekommenen Benzolringes entspricht. Im weiteren Verfolg dieser Untersuchungen interessierten wir uns für das Quaterphenyl (Dibiphenyl) $C_{24}H_{18}$.



Die röntgenographische Strukturanalyse ergab, dass dieser Körper sich den vorgenannten zwanglos anschliesst. Auch sein Molekül ist ein langgestrecktes, flaches Stäbchen, um die Ausdehnung eines Benzolkernes länger als das Terphenylmolekül. Seine Eigensymmetrie ist C_i. Das Symmetriezentrum ist seine einzige Symmetrieeigenschaft.

Man kann das Terphenyl auffassen als ein Gebilde aus zwei Diphenylmolekülen, die einen Benzolring gemeinsam haben. Analog kann das symmetrische Triphenylbenzol — das Isomere des Quaterphenyls — als ein Gebilde aus drei Diphenylmolekülen aufgefasst werden, die einen Benzolkern gemeinsam haben. Wie schliesst sich nun dieser Körper an die vorher untersuchten an? Die röntgenographische Strukturanalyse ergab, dass das Kristallgitter des Tri-

[1]) E. Hertel und Georg H. Römer, Z. physikal. Ch. (B) **22**, 292. 1933.

phenylbenzols keine trigonale Symmetrie hat, es gehört vielmehr dem rhombischen System an. Die einzige Symmetrieeigenschaft des Moleküls im Kristallgitter ist eine Spiegelebene.

Der strukturelle Feinbau des Quaterphenyls.

Darstellung: Quaterphenyl wurde nach der Methode von ULLMANN[1]) durch Erhitzen von *p*-Joddiphenyl mit ULLMANN-Kupfer im Bombenrohr bei 270° dargestellt. Da das Präparat in allen Lösungsmitteln äusserst schwer löslich ist, konnten wir durch Kristallisation aus Lösungen keine brauchbaren Kristalle züchten. Der Strukturanalyse unterwarfen wir deshalb Kristalle, die durch Sublimation bei der Erhitzung auf 350° im Bombenrohr entstanden waren. Smp. 317°. Es handelte sich um winzige Individuen, von denen Spaltstücke genommen wurden.

Elementarkörper: Die plättchenförmigen Kristalle, die dem monoklinen System angehören, zeigen parallel der *a*-Fläche und der *b*-Fläche Spaltbarkeit. Als einzige Wachstumsfläche ist die *c*-Fläche als Blättchenebene ausgebildet. Die Justierung erfolgte in Anlehnung an die durch die Spaltrichtungen und die Wachstumsflächen markierten Richtungen. Aufgeommen wurden die Drehdiagramme und die WEISSENBERG-Aufnahmen um die *a*- und die *b*-Achse als Drehachsen. Die Identitätsperiode J_a und J_b ergeben sich aus den Schichtliniendiagrammen direkt. J_c wird aus den WEISSENBERG-Films nach der Beziehung $d_c = J_c \cdot \sin\beta$ errechnet. Der Winkel β wird aus dem WEISSENBERG-Film *b*-Achse-Äquator abgelesen, $\beta = 97°$.

Drehdiagramm [100]. Durchmesser 114·8 mm.

n	$2e$	μ	$\sin\mu$	J_a
1	21·9	10° 49′	0·188	8·19
2	47·0	22° 15′	0·379	8·12
3	79·4	34° 40′	0·569	8·11
				J_a = **8·14 Å**

Drehdiagramm [010]. Durchmesser 114·8 mm.

n	$2e$	μ	$\sin\mu$	J_b
1	32·9	16°	0·275	5·60
2	74·0	32° 48′	0·542	5·68
				J_b = **5·64 Å**

[1]) ULLMANN und MEYER, Lieb. Ann. **332**, 52. 1904.

WEISSENBERG-Film [100] bzw. [010]. Durchmesser 72·0 mm.

n	a	ϑ	$\sin\vartheta$	d_c
2	6·2	4·94°	0·0860	17·9
3	9·2	7·32°	0·127	18·2
4	12·3	9·80°	0·170	18·1
5	15·4	12·25°	0·212	18·2
6	18·3	14·56°	0·252	18·3
7	21·7	17·25°	0,296	18·2
8	25·0	19·90°	0·341	18·1
9	28·1	22·40°	0·380	18·3

$d_c = 18·2$ Å

Hieraus $$J_c = \frac{d_c}{\sin\beta} = \frac{18·2}{0·993} = 18·4 \text{ Å}.$$

Aus den Abmessungen des Elementarkörpers ergibt sich das Verhältnis

$$J_a : J_b : J_c = 1·44 : 1 : 3·25.$$

Der Inhalt des Elementarkörpers beträgt zwei Formelgewichte $C_{24}H_{18}$ (Mol.-Gew. = 306), wenn für die Dichte der Wert 1·21 eingesetzt wird.

Translationsgruppe und Raumgruppe: Mit Hilfe der quadratischen Form für das monokline Translationsgitter wurden die WEISSENBERG-Films indiziert. Die Interferenzen zeigen folgende systematische Auslöschungen:

$h\,0\,l$ löscht aus, wenn h ungerade ist,
$0\,k\,0$ löscht aus, wenn k ungerade ist.

Da mit Sicherheit anzunehmen ist, dass sich infolge des komplizierten Baues der Moleküle streuende Atome in allgemeiner Punktlage befinden, sind die Auslöschungen auf die Raumgruppe zurückzuführen. Translationsgruppe Γ_m, Raumgruppe C_{2h}^5, Eigensymmetrie des Moleküls nach der kristallographischen Strukturtheorie C_i.

Diskussion.

Die Identitätsperioden J_a und J_b stimmen für Terphenyl und Quaterphenyl innerhalb der Fehlergrenzen überein. Die Identitätsperioden J_c unterscheiden sich um den Betrag 18·4 − 14·1 = 4·3 Å, das entspricht ungefähr dem äusseren Durchmesser eines Benzolkernes. Wir stellen zum Vergleich die Elementarkörperdimensionen der drei Kohlenwasserstoffe Diphenyl, Terphenyl, Quaterphenyl in folgender Tabelle zusammen:

	Diphenyl		Terphenyl		Quaterphenyl
J_a	8·22		8·14		8·14
J_b	5·69		5·64		5·64
J_c	9·5		14·1		18·4
ΔJ_c		4·6		4·3	

In bezug auf die Auslöschungen der Röntgeninterferenzen, die Raumgruppe, Zahl und Eigensymmetrie der Moleküle stimmen die drei Stoffe völlig überein, ihr Kristallbau muss also weitgehend analog sein. Die vier Benzolkerne des Quaterphenyls folgen in gerader Linie in Richtung der c-Achse aufeinander und ihre Ebenen schliessen keinen Winkel miteinander ein. Die Identitätsperiode J_b entspricht der Breite des Moleküls.

Der strukturelle Feinbau des symmetrischen Triphenylbenzols.

Darstellung: Triphenylbenzol wurde erhalten durch Sättigen von Acetophenon mit völlig trockenem Chlorwasserstoffgas. Man lässt diese Mischung mehrere Tage bei schwach erhöhter Temperatur stehen[1]). Aus Äther konnten schön ausgebildete derbe Einkristalle gezüchtet werden. Smp. 171°. Dichte 1·206.

Die Kristalle wurden bereits von FRITSCH[1]) approximativ, später von KNOP[2]) genauer vermessen. Nach diesen Messungen gehören die Kristalle dem rhombischen System an.

Form: {110} {010} {011}.

Elementarkörper: Wir fertigten Drehdiagramme und WEISSENBERG-Aufnahmen mit den kristallographischen Hauptachsen als Drehachsen an. Die Auswertung der Drehdiagramme mit den kristallographischen Hauptachsen als Drehachsen ergab für die Hauptidentitätsperioden

$$J_a = 11{\cdot}3\ \text{Å};\ J_b = 19{\cdot}7\ \text{Å};\ J_c = 7{\cdot}6\ \text{Å}.$$

Diese Werte können keinen Anspruch auf sehr grosse Genauigkeit machen, da der verwendete Kristall ziemlich dick war. Unter Zugrundelegen des kristallographisch ermittelten Achsenverhältnisses (AZRUNI)

$$a:b:c = 0{\cdot}566:1:0{\cdot}767$$

und des Elementarkörperinhaltes vier Formelgewichte $C_{24}H_{18}$ sowie der Dichte 1·206 (SCHROEDER) erhielten wir durch Umrechnung

$$\boldsymbol{J_a = 11{\cdot}2\ \text{Å};\ J_b = 19{\cdot}8\ \text{Å};\ J_c = 7{\cdot}6\ \text{Å}.}$$

$$Z = \frac{11{\cdot}2 \cdot 19{\cdot}8 \cdot 7{\cdot}6 \cdot 1{\cdot}206}{306 \cdot 1{\cdot}65} = 4{\cdot}03.$$

Aus diesen Werten ergibt sich die quadratische Form

$$\sin^2 \vartheta = 0{\cdot}00472\, h^2 + 0{\cdot}00151\, k^2 + 0{\cdot}01025\, l^2.$$

[1]) ENGLER und BERTHOLD, Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**, 1123. 1874. [2]) AZRUNI, Z. Krist. **1**, 445. 1877.

Nach dieser Form wurden die WEISSENBERG-Films [001] — Äquator [010] — Äquator und [100] — Äquator indiziert.

Raumgruppe: Die Auswertung der WEISSENBERG-Films lässt folgende systematischen Auslöschungen erkennen:

$h\,0\,l$ löscht aus, wenn l ungerade ist,

$h\,k\,0$ löscht aus, wenn $h+k$ ungerade ist.

Die Kompliziertheit des Molekülbaues und die relativ niedrige Symmetrie des Kristallbaues lassen mit Sicherheit darauf schliessen, dass sich streuende Atome in allgemeiner Punktlage befinden. Die Auslöschungen der Interferenzen sind also durch die Raumgruppe bedingt und wir schliessen auf die Raumgruppe V_h^{16}.

Die Symmetrie der Raumgruppe V_h^{16} lässt sich folgendermassen charakterisieren:

Als Koordinatenanfangspunkt wählen wir den Schnittpunkt einer Helicodigyre parallel [010] mit einer auf ihr senkrecht stehenden Spiegelebene (010).

Dann erhält man als Symmetrie:

Parallel (100) Gleitspiegelebenen (mit der Gleitkomponente $\frac{c}{2}$) durch $\frac{1}{4}00$ $\frac{3}{4}00$.

Parallel (010) Spiegelebenen durch 000, $0\frac{1}{2}0$.

Parallel (001) Gleitspiegelebenen (mit der Gleitkomponente $\frac{a}{2}+\frac{b}{2}$) durch $00\frac{1}{4}$, $00\frac{3}{4}$.

Parallel [100] Helicodigyren durch $0\frac{1}{4}\frac{1}{4}$, $0\frac{3}{4}\frac{1}{4}$, $0\frac{1}{4}\frac{3}{4}$, $0\frac{3}{4}\frac{3}{4}$.

Parallel [010] Helicodigyren durch 000, $00\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}00$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$.

Parallel [001] Helicodigyren durch $\frac{1}{4}00$, $\frac{3}{4}00$, $\frac{1}{4}\frac{1}{2}0$, $\frac{3}{4}\frac{1}{2}0$.

Symmetriezentren in: $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$,
$\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$, $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$, $\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$.

Diskussion: Die Raumgruppe V_h^{16} verlangt entweder vier Punktgruppen der Eigensymmetrie C_i oder vier Punktgruppen der Eigensymmetrie C_s oder acht Punktgruppen der Eigensymmetrie C_1. Nun enthält der Elementarkörper vier Formelgewichte $C_{24}H_{18}$, der strukturelle Aufbau des Moleküls lässt das Vorhandensein eines Symmetriezentrums nicht zu, also bleibt nur die Möglichkeit: die Eigensymmetrie des Moleküls ist C_s. Wir haben es dann mit einer Punktlage mit zwei Freiheitsgraden zu tun. Die Koordinaten der allgemeinen Punktlage sind:

$$u\,0\,v,\quad u\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}-v,\quad \tfrac{1}{2}-u\,0\,v+\tfrac{1}{2},\quad u+\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}-v.$$

Die Symmetrieeigenschaften der Raumgruppe fordern, dass die Moleküle so gelagert sind, dass ihre eigenen Spiegelebenen mit den Spiegelebenen der Raumgruppe zusammenfallen. Die Spiegelebene der Moleküle liegt also parallel (010). Nach dem chemisch-strukturellen Bau des Moleküls sind in ihm a priori zwei Arten von Spiegelebenen möglich: 1. die Ebene der Ringe, dann müssten sämtliche 42 Atome des Moleküls in einer Ebene — eben der Spiegelebene — liegen, 2. eine der drei Ebenen, die auf der Ringebene senkrecht stehend das Molekül in zwei spiegelbildlich identische Hälften teilen (Fig. 1).

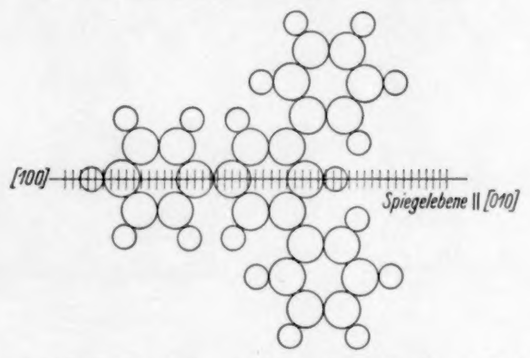


Fig. 1. Die Symmetrieeigenschaft des Moleküls C_s (Fall 2). Die Zeichenebene läuft parallel (0 0 1)[1]).

Fall 1 ist auszuschliessen, weil er mit den Abmessungen des Elementarkörpers nicht in Einklang zu bringen ist. Die kurze Identitätsperiode $J_c = 7\cdot6$ Å ist nämlich nur zu deuten als Abstand identischer Netzebenen, in denen die Moleküle parallel den Benzolringebenen angeordnet sind. In den Richtungen, die in dieser Ebene liegen, müssen die Identitätsperioden erheblich grösser sein — die kleinste in der Molekülebene mögliche Identitätsperiode beträgt mindestens 9·5 Å entsprechend der Längsdimensionen $J_c = 9\cdot5$ Å für ein Diphenylmolekül. Die Molekülebene liegt also parallel (001) und nicht (010), ist also keine Spiegelebene. Also bleibt nur Fall 2: Die Spiegelebene des Moleküls steht senkrecht auf der Molekülringebene. Damit können wir die Lage des Moleküls im Kristallgitter beschreiben. Die Spiegelebene des Moleküls steht senkrecht auf der Molekülringebene und liegt parallel (010). Die Molekülringebene liegt parallel (001),

[1]) In der Zeichnung ist die Lage der Spiegelebene falsch bezeichnet worden, es muss heissen: Spiegelebene || (0 1 0).

die Schnittgerade von (010) und (001) ist parallel der Achse [100]. In dieser Richtung folgen die Moleküle einander im Abstand $J_a = 11{\cdot}2$ Å. Diese Identitätsperiode ist etwas grösser als die entsprechende bei Diphenyl. Es scheint so als ob der Diphenylkern im Triphenylbenzol etwas mehr gestreckt ist als im Diphenyl selbst, da die sich entsprechenden Längsidentitätsperioden 11·2 gegen 9·5 Å betragen, die Abstände

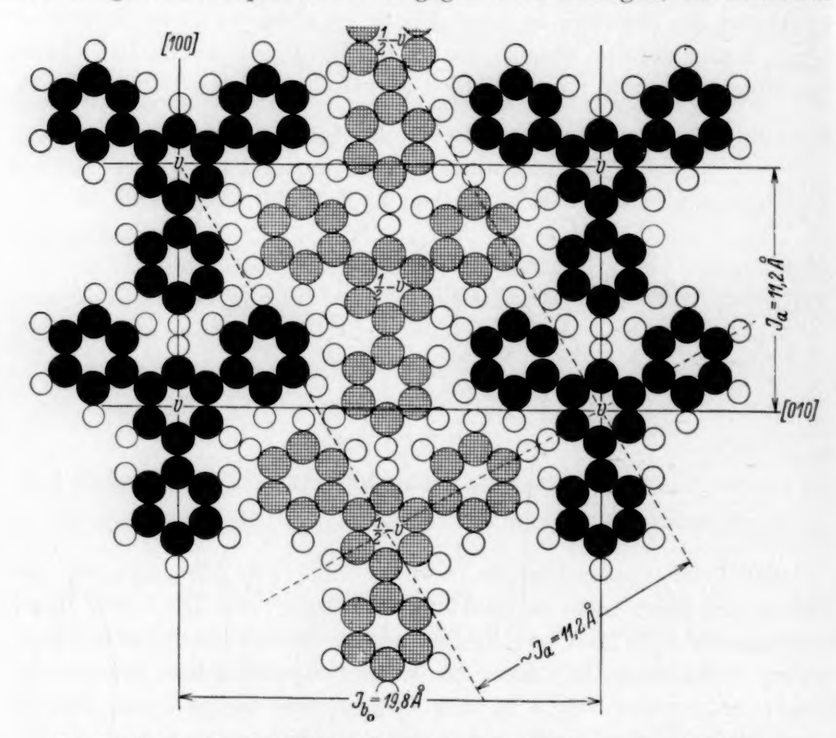


Fig. 2. Projektion des Molekülnetzgitters auf eine Ebene parallel (0 0 1).

identischer Ringebenen jedoch 7·6 Å gegen 8·2 Å. Um zur Beschreibung des Kristallgitterbaues zu gelangen, gehen wir aus von einem Molekül, dessen Schwerpunkt die Koordinaten $u\,0\,v$ hat, und das den Koordinaten der Raumgruppe gegenüber die im vorstehenden geschilderte Lage einnimmt. Die Translationen $J_a = 11{\cdot}2$ Å, $J_b = 19{\cdot}8$ Å, $J_c = 7{\cdot}6$ Å ergeben die Lage der Moleküle in den Eckpunkten des Elementarkörpers. Die Symmetrieoperation der Helicodigyre parallel [100] durch $0\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}$ oder Gleitspiegelebene parallel (001) durch $0\,0\,\frac{1}{4}$ lässt die Lage eines Moleküls erkennen, das pseudo-

basis-flächenzentrierend wirkt, es hat die Koordinaten $u+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}-v$, hat in bezug auf die Richtungen [100] und [010] die gleiche Lage wie das Ausgangsmolekül, gegenüber [001] jedoch nur spiegelbildlich gleiche Lage.

Die Projektion einer Netzebene parallel (001) auf eine Ebene (001) gibt Fig. 2 wieder.

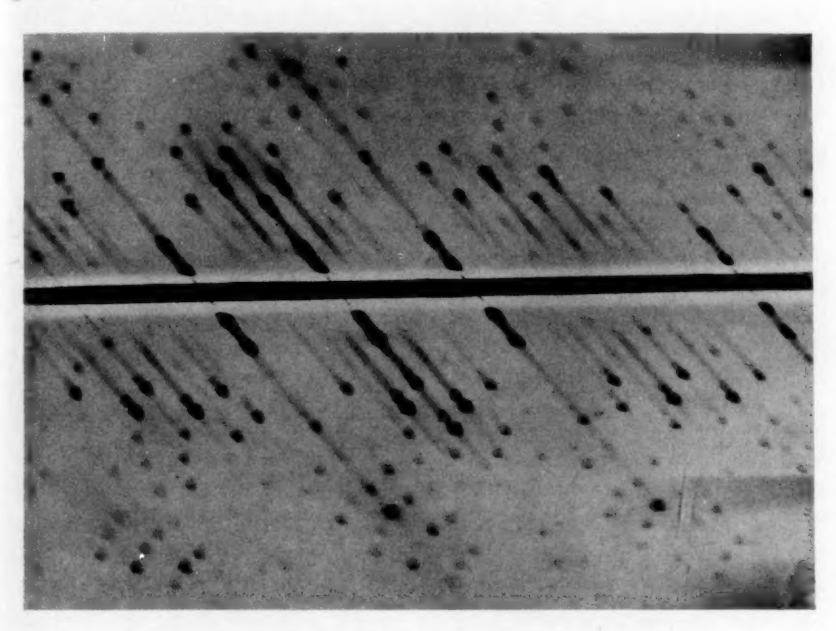


Fig. 3. WEISSENBERG-Aufnahme mit [001] als Drehachse.

Die angegebene Anordnung erklärt auch, warum das Verhältnis $J_b : J_a = \sqrt{3}$ ist, so dass die Basis des Elementarkörpers pseudohexagonal wird. In Richtung der Diagonalen [110] folgen die Moleküle einander auch im Abstand 11·2 Å. Die Pseudohexagonalität prägt sich auch in der Intensitätsverteilung der Interferenzen auf dem WEISSENBERG-Film [001]-Äquator deutlich aus (Fig. 3). Dagegen hat das LAUE-Diagramm mit der Einstrahlungsrichtung [001] die Symmetrie V_h. Die Pseudohexagonalität beschränkt sich also auf den strukturellen Bau der Netzebenen parallel (001), sie verschwindet für das räumliche Gitter. Grund hierfür ist die Art der Lagerung der Netzebenen parallel (001), die sich im Abstand der halben Identitätsperiode J_c zwischen identische gelagerte Netzebenen einschalten. Die

in Richtung [001] benachbarten Netzebenen gehen durch die Symmetrie der Helicodigyre parallel [001] durch $\frac{1}{4}$ 0 0 ineinander über. Die hexagonale Symmetrie der Netzebene kann sich auf das ganze Gitter nicht übertragen, wenn die Helicodigyre durch $\frac{1}{4}$ 0 0 geht. Leider ist es wegen der grossen Anzahl streuender Atome nicht möglich, den Parameter u anzugeben, der ein Mass dafür ist, um wieviel die Schwerpunkte der in Richtung [001] aufeinander folgenden Moleküle in Richtung [100] gegeneinander verschoben sind. Die in Richtung [001] einander folgenden Moleküle haben in bezug auf die Achsen [001] und [010] gleiche, in bezug auf die Richtung [100] entgegengesetzte Lage.

Zusammenfassung.

1. Quaterphenyl kristallisiert monoklin $J_a = 8{\cdot}14$ Å, $J_b = 5{\cdot}64$ Å, $J_c = 18{\cdot}4$ Å $\beta = 97°$. Raumgruppe C_{2h}^5. Zwei Moleküle der Eigensymmetrie C_i im Elementarkörper. Es reiht sich den Homologen Diphenyl und Terphenyl an, die weitgehend analoge Gitterstrukturen haben.

2. Symmetrisches Triphenylbenzol kristallisiert rhombisch-bipyramidal $J_a = 11{\cdot}2$ Å, $J_b = 19{\cdot}8$ Å, $J_c = 7{\cdot}6$ Å. Raumgruppe V_h^{16}. Vier Moleküle der Eigensymmetrie C_s im Elementarkörper. Die Spiegelebene im Molekül steht auf der Ringebene senkrecht. Parallel (001) bilden die Moleküle ein pseudohexagonales Molekülnetz. In Richtung [001] aufeinander folgende Molekülnetzebenen werden durch die Symmetrieoperation der Helicodigyre parallel [001] durch $\frac{1}{4}$ 0 0 ineinander übergeführt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für die Beschaffung der Röntgenröhre und ein Stipendium (R.).

Magnetische Anisotropie an Kristallen von trans-Dinitrotetrammin-cobalti-chlorid $1{\cdot}6\left[\begin{matrix}(NO_2)_2\\ Co\,(NH_3)_4\end{matrix}\right]Cl$.

Von

Lester W. Strock.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 16. 8. 33.)

Die rhombischen Kristalle der Formel $\left[\begin{matrix}(NO_2)_2\\ Co\,(NH_3)_4\end{matrix}\right]^{1{\cdot}6} Cl$ orientieren sich bei Auskristallisation im magnetischen Feld mit $\beta = [100]$ parallel zu den Kraftlinien; es wurde festgestellt, dass diese Kristalle magnetisch anisotrop sind. Die Kristallkonstanten und die Elementarzelle sind bestimmt worden.

Magnetische Versuche.

Der Habitus der Kristalle von trans-Dinitrotetrammin-cobaltichlorid ist, auch wenn man es auf verschiedene Weise kristallisieren lässt, sehr gleichmässig. Grosse Kristalle können erhalten werden durch rasche Abkühlung der wässerigen Lösung, wie auch bei vielen anderen chemisch verwandten Salzen.

Wegen dieser gleichmässigen Ausbildung ist gerade diese Verbindung im magnetischen Feld untersucht worden. Es fragte sich, ob ein Salz obiger Zusammensetzung, das im Magnetfeld auskristallisiert, eine andere Modifikation ergibt oder vielleicht einen veränderten Habitus. Versuche haben sofort ergeben, dass das Dinitritetrammincobalti-chlorid sich beim Auskristallisieren im magnetischen Feld (etwa 4000 Gauss) in ganz bestimmter Weise orientiert, und zwar war die Orientierung abhängig von der Richtung der magnetischen Feldlinien. Es konnte festgestellt werden, dass sich die Kristalle so orientieren, dass $\beta = [1\ 0\ 0]$ immer parallel war zu den Kraftlinien, unabhängig von der Stellung der Kristallisierschale. Mehrere Blindversuche bei denen das Salz auskristallisierte, ohne dass ein magnetisches Feld angelegt war, zeigten keine Spur von einer Orientierung.

Es war nötig, zunächst festzustellen, ob die oben beschriebene Orientierung im magnetischen Feld von einem besonderen Verhalten der Ionen herrührt oder von einer magnetischen Anisotropie des ganzen Kristalls. Um festzustellen, ob die Kristalle magnetisch anisotrop sind, wurden 1 bis 2 mm grosse Kristalle in einer Flüssigkeit

gleicher Dichte (Acetylentetrabromid mit Benzol) zwischen die Pole eines Magneten gebracht. Bei Anlegen des magnetischen Feldes konnte man durch das Mikroskop erkennen, wie sich die Kristalle rasch nach ein und derselben Richtung orientierten ganz genau so wie bei dem oben beschriebenen Kristallisieren in demselben Magnetfeld. Dieses Resultat zeigt, dass die Kristalle magnetisch-anisotrop sind und dass die Orientierung beim Wachsen derselben warscheinlich auf diese Anisotropie zurückzuführen ist. Das eben beschriebene Experiment ist für einen Vorlesungsversuch geeignet.

Über magnetische Anisotropie von Kristallen, auch von Kobaltverbindungen, liegen aus neuerer Zeit vor allem Untersuchungen von K. S. Krishnan[1]) und Mitarbeitern vor.

Fig. 1. trans-Dinitrotetrammin-cobalti-chlorid: Typische Ausbildung des Kristalles $[010] = \gamma$ vorn, $[001] = \alpha$ vertikal. Parallel den Linien eines Magnetfeldes orientiert sich $[100] = \beta$.

Kristallographie der Verbindung.

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte nach der Methode von Jörgensen[2]). Kristalle dieses Salzes sind von Jaeger[3]) als rhombisch beschrieben worden, eine Nachprüfung hat die Richtigkeit der Untersuchung von Jaeger ergeben, die Symmetrie ist holoedrisch, alle beobachteten Kristalle sind etwas nach [0 0 1] verlängert. Die Figur zeigt typische Ausbildungsweise und die Orientierung im magnetischen Feld. Die auftretenden

---

[1]) K. S. Krishnan, B. C. Guha und S. Banerjee, Phil. Trans. (A) **231**, 235. 1932 und **232**, 99. 1933. [2]) S. M. Jörgensen, Z. anorg. Ch. **17**, 469. 1898. [3]) P. Groth, Chem. Kryst. **2**, 25. 1908.

Flächen, Achsenverhältnisse und einige optische Eigenschaften sind in Tabelle 1 zu finden. Pleochroismus tritt sehr stark auf: [0 0 1] citronengelb, [0 1 0] braungelb, [1 0 0] braungelb aber heller als bei [0 1 0]. Die Kristalle sind zweiachsig mit negativer Doppelbrechung. Die optischen Achsen stehen genau senkrecht auf (0 1 1), so dass $2V = 75°16'$. Die Fläche (1 1 0) gibt sehr oft zwei gleich deutliche Vicinalreflexe auf dem Goniometer. An den Kristallen ist keine deutliche Spaltbarkeit zu erkennen. Das spezifische Gewicht ist bei 22° pyknometrisch zu 1·898 bestimmt worden.

Tabelle 1.

$$1 \cdot 6 \left[Co \begin{matrix} (NO_2)_2 \\ (NH_3)_4 \end{matrix} \right] Cl; \text{ Rhombisch hol.-} V_h.$$

Berechnet durch gnomonische Projektion.

Fläche	hkl	φ in Grad	ϱ in Grad	Konstanten	Optische Eigenschaften
g	111	51·50	51·12	$p_0 = 0·9760$	Zweiachsig (—)
d	211	68·23	64·31	$q_0 = 0·7708$	$2V = 75·16°$
e	101	90·00	44·16	$r_0 = 1·0000$	$\alpha = c$; $\beta = a$; $\gamma = b$
f	011	00·00	37·38	$a : b : c$	$n_\alpha = 1·599$ (weisses Licht)
m	110	31·50	90·00	0·7897 : 1 : 0·7708	
a	100	90·00	90·00		

Elementarzelle: Eine Laue-Aufnahme in Richtung [0 0 1] zeigt rhombische Symmetrie. Drehkristallaufnahme mit Eisenstrahlung um die drei Hauptachsen ergaben die unkorrigierten Werte in Tabelle 2.

Tabelle 2.

Gemessene Perioden (unkorrigiert).

100	β	14·36 Å
010	γ	17·97 „
001	α	13·98 „

0·7991 : 1 : 0·7780 (Röntgenographisch).

Über die Genauigkeit der Bestimmung lässt sich sagen, dass der Fehler wohl unter 1% liegen dürfte. Die durch den Abstand der Schichtlinien berechneten Achsenverhältnisse stimmen mit den ge-

naueren Werten der goniometrischen Vermessung gut überein. Auf allen Filmen waren die ungeraden Schichtlinien schwächer als die geraden. Das Volumen der Elementarzelle ist $3607 \cdot 10^{-24}\,\mathrm{cm}^3$, sie enthält (bei einem spez. Gewicht von 1·898) 16 (16·3) Moleküle genannter Zusammensetzung. Andere Kobaltamminokomplexsalze werden gegenwärtig auf magnetische Anisotropie untersucht.

Herrn Prof. Dr. V. M. Goldschmidt, der diese Arbeit anregte, habe ich für das entgegengebrachte Interesse und für viele Ratschläge sehr zu danken.

Göttingen, Mineralogisches Institut der Universität.
Philadelphia, U.S.A., Wagner Free Institute of Science.

Der Reaktionsmechanismus der photochemischen Umwandlung von *o*-Nitrobenzaldehyd zu *o*-Nitrosobenzoesäure im ultravioletten Licht.

Von

Karl G. Zimmer.

(Aus dem Institut für Strahlenforschung an der Universität Berlin.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 7. 33.)

Es werden Versuche beschrieben, aus denen sich eine von der bisherigen abweichende Anschauung über den Mechanismus der photochemischen Umwandlung von *o*-Nitrobenzaldehyd zu *o*-Nitrosobenzoesäure ergibt, wobei gleichzeitig die von anderen Autoren beobachtete Quantenausbeute $\gamma = 0{\cdot}5$ eine zwanglose Erklärung findet.

Einleitung.

Die photochemische Umwandlung von *o*-Nitrobenzaldehyd zu *o*-Nitrosobenzoesäure ist seit ihrer Entdeckung durch CIAMICIAN und SILBER[1]) Gegenstand vieler Arbeiten[2]) gewesen. Nach den Anschauungen der Entdecker sollte die Photomerisation intramolekular nach dem Schema: $C_6H_4(NO_2)(COH) + h \cdot \nu \longrightarrow C_6H_4(NO)(COOH)$ verlaufen. Da bei dieser Annahme der Primärvorgang der photochemischen Reaktion direkt zu der der Messung zugänglichen Verbindung zu führen schien, konnte man den Gütefaktor (Anzahl der gebildeten Moleküle je Quant absorbierter Energie) gleich Eins erwarten. Die sehr eingehenden Messungen von F. WEIGERT und Mitarbeitern[3]) ergaben jedoch stets einen nahe bei 0·5 gelegenen Gütefaktor. Zur Erklärung dieses Befundes entwickelten WEIGERT und Mitarbeiter eine Theorie, die die Erklärung im Mechanismus der Lichtabsorption suchte. Hiergegen

---

[1]) G. CIAMICIAN und P. SILBER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 2040. 1901. [2]) L. DE BRUIN und C. L. JUNGIUS, Rec. Trav. chim. **22**, 298. 1903. A. KAILAN, Monatsh. Ch. **33**, 1305. 1912; **33**, 1361. 1912. Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 1628. 1913. F. WEIGERT und L. KUMMERER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 1207. 1913; **46**, 1884. 1913. L. KUMMERER, Diss., Berlin 1914. [3]) F. WEIGERT und L. BRODMANN, Trans. Farad. Soc. **21**, 453. 1926. Z. physikal. Ch. **120**, 24. 1926. F. WEIGERT und L. PRUCKNER, Z. physikal. Ch., BODENSTEIN-Festband, 775. 1931. F. PRUCKNER, Diss., Leipzig 1931.

wurde unter anderem von Bowen[1]) Einspruch erhoben. Eine weitere Deutungsmöglichkeit brachte Tanasescu[2]), der auf Grund seiner Versuche annahm, dass der *o*-Nitrobenzaldehyd kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch zweier im Gleichgewicht stehender Tautomerer sei. Auch gegen diese Ansicht wurden Einwände geltend gemacht. So bestand ein Widerspruch zu der von Weigert[3]) gefundenen Konzentrationsunabhängigkeit des Umsatzes. Auch zeigten H. Gilman und R. E. Fothergill[4]) sowie F. Arndt[5]), dass die von Tanasescu ausgeführten Versuche wenig beweisend sind. Einen anderen Weg zur Deutung beschritt R. Wegscheider[6]), der die Möglichkeit einer partiellen Deaktivierung der durch das Licht angeregten Moleküle betonte. Da somit erhebliche Verschiedenheiten zwischen den Auffassungen der Bearbeiter des Problems bestanden, schien es uns zweckmässig, auf Grund eigener Experimente zu versuchen, die in der Literatur vorliegenden Angaben zu prüfen und so vielleicht zu einer befriedigenden Klärung des sich scheinbar widersprechenden Materials zu kommen. Hierbei ergab sich als zweite und wesentliche Aufgabe der Arbeit, den Mechanismus der Reaktion genauer zu untersuchen.

Die Konstitution des *o*-Nitrobenzaldehyds.

Neben den oben schon erwähnten chemischen Untersuchungen über die Konstitution des *o*-Nitrobenzaldehyds wurde auch auf physikalischem Wege versucht, zu zeigen, dass die von Tanasescu gemachte Annahme des Gleichgewichtes zweier Tautomerer nicht sehr wahrscheinlich ist. So bestimmten J. J. Postowsky und B. K. Uparow[7]) den Wert des Parachors, der mit dem unter Annahme der üblichen Formel (Benzolring mit NO_2 und COH in ortho-Stellung) berechneten Wert gut übereinstimmt. Ein anderer Weg bietet sich in der Untersuchung des Absorptionsspektrums. Dieses wurde von Purvis und MacCleland[8]) und später von Wal-

---

1) Bowen, Hartley, Scott, Watts, J. chem. Soc. London **125**, 1218. 1924. 2) J. Tanasescu, Bl. Soc. chim. France (4) **49/50**, 1443. 1926; (4) **41**, 1497. 1927; (4) **43**, 1117. 1929. 3) F. Weigert, Z. physikal. Ch. (B) **18**, 367. 1932. 4) H. Gilman und R. E. Fothergill, J. Am. chem. Soc. **49**, 2815. 1927. Bl. Soc. chim. France (4) **45**, 1132. 1929. 5) F. Arndt, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1125. 1928. 6) R. Wegscheider, Monatsh. Ch. **52**, 68. 1929; **62**, 101. 1933. 7) J. J. Postowsky und B. K. Uparow, Zurnal Russkago **61**, 719. 1929. 8) Purvis und MacCleland, J. chem. Soc. London **103**, 1088. 1913.

JASCHKO und BOLTINA[1]) sowohl im Dampf als auch in verschiedenen Lösungsmitteln studiert. Man fand jedoch stets ein Kontinuum, aus dem man nichts über die Konstitution aussagen konnte. Da nun einerseits der von TANASESCU angenommene Vierring[2]) sich höchstwahrscheinlich in der Absorptionskurve irgendwie ausprägt, andererseits das Gleichgewicht vielleicht mit der Temperatur verschoben werden kann, untersuchte C. JANSSEN[3]) die Temperaturabhängigkeit einiger Wellenlängen im ultravioletten Gebiet und fand eine Abnahme der Absorption mit steigender Temperatur. Dies ist jedoch noch nicht beweisend für das fragliche Gleichgewicht, denn für sehr viele Stoffe werden die Absorptionskurven mit steigender Temperatur flacher. Zur Klärung dieser Frage ist es günstiger, ein Spektralgebiet zu benutzen, in dem nicht ein Kontinuum, sondern möglichst scharfe Absorptionsbanden vorliegen. Dies ist für den *o*-Nitrobenzaldehyd der Bereich zwischen 0·8 und 5 μ.

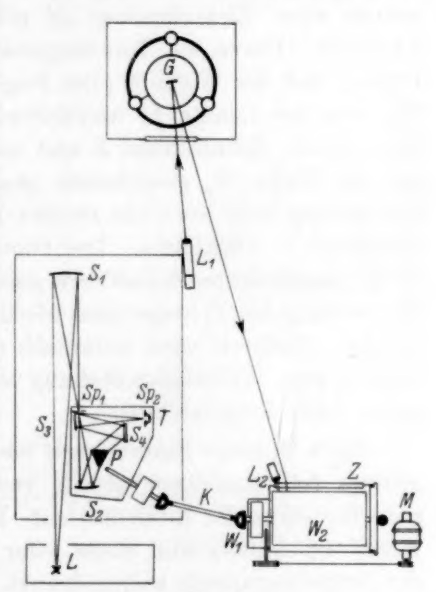


Fig. 1.

Für die Absorptionsmessungen wurde ein selbstregistrierendes Ultrarotspektrometer benutzt, das nach den Angaben von Prof. W. FRIEDRICH in den Werkstätten von Dr. C. LEISS erbaut worden ist. Der NERNST-Stift L (Fig. 1) wird durch den Stahlspiegel S_1 auf dem Eintrittsspalt Sp_1 abgebildet. Von Sp_1 gelangt die Strahlung über den Hohlspiegel S_2 zum Steinsalzprisma P, das sich in der Stellung kleinster Ablenkung befindet. Diese bleibt für alle Einfallswinkel durch den WADSWORTH-Spiegel S_4 erhalten. Das von S_4 reflektierte Licht wird durch den Hohlspiegel S_3 auf den in seinem Brennpunkt befindlichen Spalt Sp_2 der MOLLschen linearen Thermo-

[1]) WALJASCHKO u. BOLTINA, Zurnal Russkago **46**, 1776. 1914. [2]) J. TANASESCU. Bl. Soc. chim. Franc. (4) **43**, 1117. 1929. [3]) C. JANSSEN, Z. physikal. Ch. (B) **18**, 241. 1932.

säule T konzentriert. Der NERNST-Stift und das Spektrometer sind in getrennten Blechkästen angeordnet, um falsche Strahlung fernzuhalten und die Einstellung eines Wärmegleichgewichtes zu fördern. Die Thermosäule ist mit einem MOLLschen Galvanometer G verbunden, das mit einer aperiodischen Dämpfung durch einen Elektromagneten versehen ist. Auch das Galvanometer steht in einem Blechkasten auf einer JULIUSschen Aufhängung mit Öldämpfung.

Um die verschiedenen Spektrallinien zu erhalten, wird das Prisma P mittels eines Elektromotors M mit regelbarer Geschwindigkeit geschwenkt. Durch ein Kardangestänge K ist die Antriebsachse des Prismas mit der Walze W_1 der Registriervorrichtung starr gekuppelt. Der von der Lampe L_1 herrührende Lichtzeiger des Galvanometers fällt auf die Zylinderlinse Z und wird als feiner Lichtpunkt auf dem um die Walze W_2 gewickelten photographischen Papier abgebildet. Gleichzeitig wird noch ein zweiter Lichtstrahl — vom Lämpchen L_2 kommend — abgebildet. Der Strom, der L_2 speist, wird durch ein an W_1 angebrachtes Schaltwerk jeweils kurzzeitig unterbrochen, wenn die Stellung des Prismas einer bestimmten geeichten Wellenlänge entspricht. Dadurch wird unterhalb der Kurve der Galvanometerausschläge eine Wellenlängenteilung in Form einer unterbrochenen geraden Linie aufgezeichnet.

Nach längerer Einbrennzeit wies der NERNST-Stift, der aus einer grossen Akkumulatorenbatterie von 220 Volt betrieben wurde, eine gute Konstanz der Intensität auf. Der Nullpunkt des Galvanometers wurde am Anfang und Ende jeder Messung durch kurzes Abdecken der Strahlungsquelle aufgezeichnet. Die rasche Einstellung auf den Nullstrich war gleichzeitig ein Beweis für das genügend trägheitslose Arbeiten der Thermosäule. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Dispersion der Apparatur.

Tabelle 1.

Gebiet	Spektralbereich je Spaltbreite
0·80 – 0·90 μ	0·024 μ
0·90 – 1·00 μ	0·044 μ
1·00 – 1·50 μ	0·055 μ
1·50 – 5·00 μ	0·22 μ

Zur Untersuchung diente eine $^1/_{10}$ mol. Lösung von *o*-Nitrobenzaldehyd in reinstem Tetrachlorkohlenstoff, der in diesem Spektralbereich selbst nicht absorbiert und daher ein besonders geeignetes

Lösungsmittel darstellt. Die Lösung befand sich in einer Quarzküvette mit planparallelen Wänden. Die Messung erfolgte in der Weise, dass auf je einen Bogen die Kurven für Lösung und Lösungsmittel bei Zimmertemperatur (25°) und dann bei höherer Temperatur (70°) aufgenommen wurden. Aus den registrierten Galvanometerausschlägen (Mittel von drei Messungen, Schwankungsbreite 6 bis 8 %) wurde die prozentuale Absorption berechnet und in Abhängigkeit von der Wellenlänge aufgetragen. Eine Berechnung der Extinktionskoeffizienten war für den vorliegenden Zweck nicht erforderlich, da bei beiden Temperaturen dieselbe Lösung angewandt wurde. Fig. 2 zeigt, dass eine wesentliche Veränderung des Spektrums mit der Temperatur nicht stattfindet. Auch der spektroskopische Befund gibt somit keine Anhaltspunkte, aus denen man auf das Vorliegen eines tautomeren Gleichgewichtes schliessen könnte.

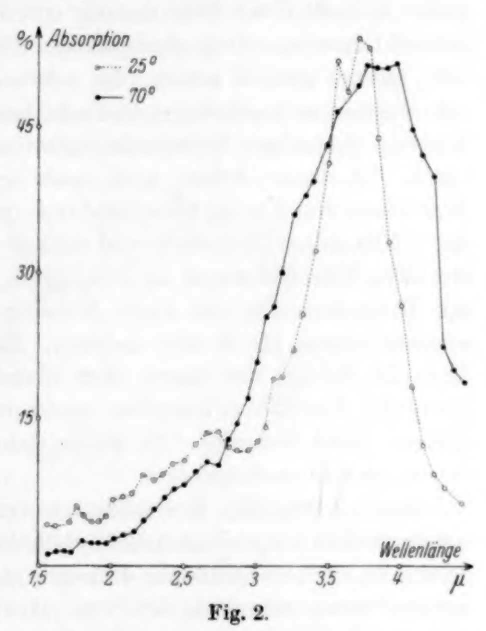


Fig. 2.

Da, wie oben erwähnt wurde, die Ergebnisse chemischer Arbeiten gegen die Hypothese des Gleichgewichtes und die physikalischen Untersuchungen (Parachorbestimmung und Absorptionsmessungen) keineswegs dafür sprechen, ist anzunehmen, dass kein Gleichgewicht zweier Tautomeren vorliegt, sondern dass der *o*-Nitrobenzaldehyd ein einheitlicher Körper ist. Infolgedessen ist es auch nicht gut möglich, den von F. Weigert gefundenen zu kleinen Gütefaktor durch Annahme eines solchen Gleichgewichtes zu erklären.

Zur Frage einer spezifischen Wirkung des polarisierten Lichts.

Zu seiner Deutung wurde von F. Weigert und seinen Mitarbeitern im Anschluss an ihre umfangreichen experimentellen Untersuchungen über die photochemische Umwandlung des *o*-Nitrobenzaldehyds in

acetonischen Lösungen angenommen[1]), „dass diese Anomalie in Beziehung zu den anisotropen Eigenschaften des *o*-Nitrobenzaldehyds und seiner Assoziationskomplexe mit Aceton steht". Eine experimentelle Stütze für diese Annahme scheinen die Ergebnisse von M. PADOA[2]) zu bieten, der *o*-Nitrobenzaldehydkristalle unter dem Polarisationsmikroskop bestrahlte und feststellte, dass sich die Kristalle je nach ihrer Orientierung zur Polarisationsebene verschieden schnell umsetzen. Dagegen sprechen die Befunde von BOWEN, HARTLEY, SCOTT und WATTS[3]), die *o*-Nitrobenzaldehydkristalle mit gewöhnlichem und polarisiertem Licht bestrahlten und fanden, dass die Umsätze im selben Verhältnis stehen wie die eingestrahlten Intensitäten. In dieser Arbeit wird auch schon darauf hingewiesen, die Ergebnisse von PADOA könnten durch die Annahme eines Dichroismus der *o*-Nitrobenzaldehydkristalle erklärt werden. Die von PADOA bestrahlten Kristalle waren so dünn, dass nicht alles, und daher infolge des Dichroismus in der einen Schwingungsrichtung mehr Licht absorbiert wurde als in der anderen. Es müssen sich somit manche Kristalle infolge der durch ihre räumliche Orientierung bedingten grösseren Absorption schneller umsetzen, wenn man sie mit polarisiertem Licht bestrahlt. Es wurde daher versucht, den Dichroismus experimentell nachzuweisen.

Nach vielfachen Kristallisationsversuchen mit zahlreichen Lösungsmitteln (Äthylalkohol, Methylalkohol, Benzol, Hexan und anderes) gelang es, gut ausgebildete Kristalle aus Eisessig zu erhalten. Die Kristallform entspricht der von M. PADOA beschriebenen: Lange prismatische Nadeln von rechteckigem Querschnitt und weiss-gelblicher Farbe. Die Kristalle sind anfangs glasklar durchsichtig, werden aber an der Luft nach einiger Zeit trüb. Das Kristallisieren und die nachfolgend beschriebenen Beobachtungen wurden in völliger Dunkelheit ausgeführt.

Als Lichtquelle diente eine Quarzquecksilberlampe Q in einem lichtdichten Kasten (Fig. 3). Aus ihrer Strahlung konnte mittels eines grossen Quarzmonochromators M die gewünschte Farbe ausgesondert werden. Das Licht gelangte vom Austrittsspalt durch eine Quarz-

---

[1]) F. WEIGERT und L. BRODMANN, Trans. Farad. Soc. **21**, 453. 1926. Z. physikal. Ch. **120**, 24. 1926. F. WEIGERT und L. PRUCKNER, Z. physikal. Ch., BODENSTEIN-Festband, 775. 1931. F. PRUCKNER, Diss., Leipzig 1931. [2]) M. PADOA, Atti Linc. (5) **28**, 372. 1919. [3]) BOWEN, HARTLEY, SCOTT, WATTS, J. chem. Soc. London **125**, 1218. 1924.

linse und ein Reflexionsprisma direkt in den ABBEschen Beleuchtungsapparat A eines umgelegten grossen Polarisationsmikroskopes von R. Fuess. Auf einem Objektträger war der zu untersuchende Kristall K befestigt. Polarisator und Analysator waren entfernt. An Stelle des gewöhnlichen Okulars benutzten wir ein Dichroiskopokular, das die Firma R. Fuess (Berlin-Steglitz) liebenswürdigerweise für diese Untersuchung zur Verfügung stellte. Dieses Okular enthält eine rechteckige Blende B und einen Kalkspatkristall S, der das einfallende Licht in zwei senkrecht zueinander polarisierte Bündel zerlegt, die als scharf begrenzte, dicht nebeneinanderliegende Rechtecke durch die unmittelbar vor dem Auge befindliche Lupe L betrachtet werden.

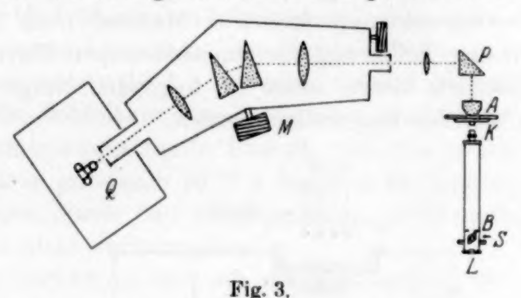


Fig. 3.

Die beiden Bilder eines Gegenstandes sind im allgemeinen einander gleich und zeigen nur dann Verschiedenheiten, wenn das Objekt für die einzelnen Schwingungsrichtungen des einfallenden Lichtes verschieden durchlässig ist, d. h. wenn es dichroitisch oder pleochroitisch ist. Bei weissem Licht äussert sich dies in einer verschiedenen Färbung, bei monochromatischem Licht in verschiedener Helligkeit der Bilder.

Mit dieser Apparatur wurden *o*-Nitrobenzaldehydkristalle verschiedener Dicke untersucht. Es ergab sich, dass die beiden Bilder bei den Wellenlängen 436 und 405 mμ deutlich verschieden sind. Bei längeren Wellen ist die Absorption so schwach, dass eine Verschiedenheit der Absorptionskoeffizienten nicht feststellbar ist. Kürzere Wellen konnten mit der Glasoptik des Mikroskopes nicht untersucht werden. Es wurde darauf versucht, die subjektive Beobachtung durch eine objektive Methode zu vervollkommnen, derart, dass die beiden Bilder gleichzeitig mikrophotographiert werden sollten. Es konnten jedoch genügende Belichtungszeiten nicht erzielt werden, da sich die Kristalle wegen der intensiven Bestrahlung so rasch umsetzten, dass sie bald undurchsichtig wurden.

Diese Beobachtungen geben eine ausreichende Erklärung für die Befunde von M. PADOA. Sie widerlegen nicht, dass daneben noch eine spezifische Wirkung des polarisierten Lichtes vorliegt, doch erscheint uns nach Massgabe der bisher vorliegenden experimentellen Tatsachen die Annahme einer solchen spezifischen Wirkung im Falle des *o*-Nitrobenzaldehyds nicht dringend erforderlich.

Photoelektrischer Effekt, Fluoreszenz, Energiedissipation.

Nachdem in den beiden vorigen Abschnitten gezeigt worden ist, dass keine Veranlassung vorliegt, ein tautomeres Gleichgewicht zur Erklärung der zu kleinen Quantenausbeute heranzuziehen und dass das bisher vorliegende experimentelle Material noch keine sichere Grundlage für eine Erklärung aus den anisotropen Eigenschaften des *o*-Nitrobenzaldehyds bietet, sollen im folgenden einige andere Mög-ichkeiten im näheren besprochen werden.

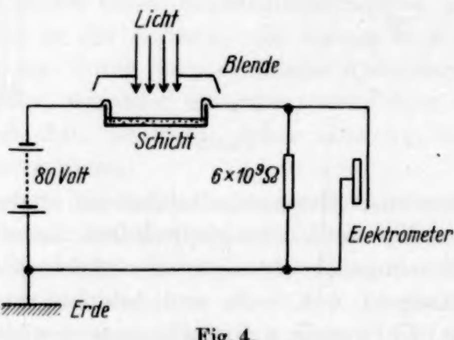


Fig. 4.

Das kontinuierliche Absorptionsspektrum lässt es durchaus als denkbar erscheinen, dass als Primärakt eine Abspaltung von Elektronen erfolgt, d. h. dass im *o*-Nitrobenzaldehyd ein lichtelektrischer Effekt auftritt. Zur Untersuchung dieser Frage wurde die übliche Methode zum Nachweis des inneren lichtelektrischen Effektes benutzt. Auf den Boden eines Glasgefässes wurde eine 3 mm dicke Schicht *o*-Nitrobenzaldehyd aufgebracht, in die zwei Elektroden hineinragten, von denen eine mit einem Pol einer 80-Volt-Batterie verbunden war. Der andere Pol der Batterie war geerdet (siehe Fig. 4). Die andere Elektrode war einerseits mit dem Faden eines hochempfindlichen Elektrometers verbunden, andererseits über einen Widerstand von $6 \cdot 10^9$ Ohm geerdet. Der durch den *o*-Nitrobenzaldehyd fliessende

Strom wurde durch die mit Hilfe des Elektrometers gemessene Potentialdifferenz bestimmt, die der Strom beim Durchfliessen des bekannten Hochohmwiderstandes an dessen Enden erzeugte. Bei bekannter Spannung der Batterie ergab sich der Widerstand der unbelichteten *o*-Nitrobenzaldehydschicht bei Zimmertemperatur zu $1{\cdot}3 \cdot 10^{11}$ Ohm. Nun wurde die Schicht mit dem gesamten Licht einer gut eingebrannten Quarzquecksilberlampe belichtet, und dabei wieder die Potentialdifferenz gemessen. Der Wert war genau derselbe. Daraus folgt, dass der lichtelektrische Strom, falls er überhaupt auftritt, kleiner als $6 \cdot 10^{-10}$ A ist. Da die bei der Bestrahlung auffallende Energie der Linie 313 mμ nach den unten angegebenen Messungen $1{\cdot}3 \cdot 10^{-7}$ cal/sec · cm² betrug, müsste, wenn auch nur ein Zehntel davon zur Abspaltung von Photoelektronen verwendet würde, der Strom mindestens 10^{-8} A betragen; denn in diesem Wellenlängengebiet ist die lichtelektrische Ausbeute[1]) ungefähr 1 Coulomb/cal. Da die gesamte eingestrahlte Energie viel grösser war, andererseits die Stromstärke unterhalb 10^{-10} A liegen muss, können nennenswerte Energiemengen durch den möglicherweise auftretenden lichtelektrischen Effekt nicht verlorengehen.

Ähnlich verhält es sich mit der Fluorescenz. Es wurde sowohl fester, wie geschmolzener *o*-Nitrobenzaldehyd mit monochromatischem Licht verschiedener Wellenlängen (Tabelle 2) beleuchtet und dabei jeweils die auftreffende Energie mittels einer Thermosäule gemessen. Bei jeder dieser Messungen übersteigt die eingestrahlte Energie die Lichtempfindlichkeit des gut dunkeladaptierten Auges[2]) (bei 540 mμ etwa 10^{-17} cal/sec) um viele Zehnerpotenzen, so dass eine auftretende Fluorescenz hätte sicher wahrgenommen werden müssen. Daher kann auch Fluorescenz nicht zur Erklärung der zu kleinen Quantenausbeute dienen.

Tabelle 2.

Wellenlänge in mμ	366	336	313	297	254
Energie 10^{-8} cal/sec · cm²	13·5	1·95	13·4	2·98	3·28

Es liegen jedoch noch andere Möglichkeiten des Energieverlustes vor. Bei photochemischen Reaktionen, die einen Gütefaktor kleiner als Eins aufweisen, liegt es nahe, anzunehmen, dass ein Teil der absorbierten Energie in Stössen zweiter Art (KLEIN-ROSSELAND) dissi-

---

[1]) B. GUDDEN, Lichtelektrische Erscheinungen, S. 324. [2]) W. NODDACK, Handb. d. Physik, Bd. 23/I, S. 351.

piert wird. Diese Möglichkeit wurde von R. WEGSCHEIDER[1]) in zwei umfangreichen theoretischen Arbeiten untersucht. Hierbei kam WEGSCHEIDER zu dem Ergebnis, dass sich alle Befunde von WEIGERT und Mitarbeitern durch die Annahme einer teilweisen Inaktivierung der durch das Licht aktivierten Molekeln erklären lassen. Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass nach der Ansicht von J. FRANCK[2]) der Gütefaktor $\gamma = 1$ gar nicht zu erwarten ist, weil alle Messungen nicht sehr weit von der langwelligen Grenze entfernt liegen. Nun findet, wie das sehr umfangreiche Material der lichtelektrischen und photochemischen Messungen zeigt, niemals der vom EINSTEINschen Gesetz geforderte lineare Anstieg der Ausbeute je cal absorbierter Energie bis zum senkrechten Abfall an der langwelligen Grenze statt, sondern die Kurve biegt schon vorher um und fällt dann mehr oder weniger steil ab. Eine Entscheidung, ob etwa die bisher gemessenen Werte der Quantenausbeute auf dem wegen der Nähe der langwelligen Grenze gekrümmten Teil der Kurve liegen, kann man schwer fällen. F. WEIGERT glaubt, dies verneinen zu müssen, da die Konstanz des Gütefaktors ($\gamma = 0{\cdot}5$) bei 436, 405, 366 und 313 mμ einen sehr grossen Krümmungsradius erfordern würde. Es wäre daher wünschenswert, die Untersuchung auf noch kürzere Wellen auszudehnen. Dies stösst jedoch auf grosse experimentelle Schwierigkeiten, da monochromatisches Licht genügender Intensität in diesem Bereich nicht zur Verfügung steht. Es wurde daher ein anderer Weg eingeschlagen, ausgehend von der Annahme, dass als Primärvorgang eine Photodissoziation eintrete, und dass dabei vom *o*-Nitrobenzaldehyd abgespaltener Sauerstoff sich an einem Rekombinationsvorgang beteiligen könne. Dazu musste der Primärvorgang untersucht werden, da eine derartige Rekombination bei einem intramolekularen Vorgang unmöglich erscheint.

Untersuchungen über den Primärvorgang.

Wie schon erwähnt, wurden die Absorptionsspektren des *o*-Nitrobenzaldehyddampfes im ultravioletten Spektralgebiet stets als Kontinua gefunden. Das bedeutet, dass als Primärakt Dissoziation des Moleküls eintritt. Damit liegt die Frage nach der Art der Bruchstücke nahe. Hierüber wurden von G. KÖGEL[3]) Versuche angestellt, über die jedoch nur ganz kurz berichtet wird. Er fand, dass durch die Be-

[1]) R. WEGSCHEIDER, Monatsh. Ch. 52, 68. 1929; 62, 101. 1933. [2]) J. FRANCK, Z. physikal. Ch. 120, 214. 1926. [3]) G. KÖGEL, Z. wiss. Phot. 24, 216. 1926.

strahlung Sauerstoff gebildet wird. Da keine nähere Beschreibung der Versuche gegeben wird, und unter anderem die Fehlermöglichkeiten durch Ozonbildung von im Lösungsmittel gelösten Sauerstoff recht grosse sind, wurden die Versuche noch einmal mit den verschiedensten Lösungsmitteln wiederholt und alle Fehlerquellen durch Blindversuche nach Möglichkeit geprüft.

In verschiedenen teils wasserfreien, teils wasserhaltigen Lösungsmitteln (Tabelle 3) wurden gesättigte Lösungen von *o*-Nitrobenzaldehyd, Pyrogallol (das als Sauerstoffacceptor dienen sollte) und einem Gemisch beider hergestellt. Die Lösungsmittel waren, um sie von gelöstem Luftsauerstoff zu befreien, vorher gründlich ausgekocht worden. Die Lösungen wurden alle gleichzeitig mit dem Licht einer

Tabelle 3.

Lösungsmittel	Aldehyd	Pyrogallol	Gemisch
Pulver, trocken	11) Grünfärbung	12) Unverändert	13) Braunfärbung
Schmelze	21) „	22) „	23) „
Alkohol 96 %	31) „	32) Gelbfärbung	33) „
Aceton techn.	41) „	42) „	43) „
Xylol	51) „	52) Unverändert	53) „
Hexan, reinst	61) Trübung	62) „	63) „
Petroläther	71) „	72) „	73) „
Chloroform	81) Grünfärbung	82) Schmutz. Rot	83) Schmutz. Rot
Tetrachlorkohlenstoff	91) „	92) Gelbfärbung	93) Braunfärbung

Quarzquecksilberlampe $^1/_2$ Stunde bestrahlt. Die Zusammenstellung der Ergebnisse zeigt, dass in wasserfreien Lösungsmitteln [52, 62, 72][1]) das Pyrogallol allein unverändert bleibt, d. h. dass keine Oxydation durch von der Lampe erzeugtes Ozon erfolgt. In wasserhaltigen Lösungsmitteln (32, 42, 92] tritt eine leichte Gelbfärbung des Pyrogallols auf, die jedoch in jedem Falle nur einen geringen Bruchteil der im Gemisch erzeugten, bei allen Versuchen [13 bis 93] gleichmässig starken Braunfärbung ausmacht. Die Gelbfärbung in wasserhaltigen Lösungsmitteln möchten wir durch Oxydationswirkung spurenweise erzeugten Wasserstoffsuperoxyds erklären. Die Versuche mit Chloroform [81, 82, 83] fallen (wahrscheinlich wegen der eigenen photochemischen Umsetzung des Chloroforms) völlig heraus. Die Trübung der reinen *o*-Nitrobenzaldehydlösungen [61, 71] beruht darauf, dass

[1]) Die Zahlen in eckigen Klammern bedeuten die in Tabelle 3 angegebenen Versuchsnummern.

in Hexan und Petroläther die gebildete *o*-Nitrosobenzoesäure ausfällt, während sie bei den anderen Versuchen [11, 21, 31, 41, 51, 91] grün in Lösung geht. Wenn aus diesen Versuchen schon ziemlich sicher hervorgeht, dass als Primärakt eine Sauerstoffabspaltung eintritt, so gelang es, dieses Resultat dadurch zu sichern, dass auch das andere Bruchstück: *o*-Nitrosobenzaldehyd festgestellt werden konnte. Eine gesättigte Lösung von *o*-Nitrobenzaldehyd und Pyrogallol in Tetrachlorkohlenstoff wurde 15 Minuten bestrahlt. Danach wurde mit heissem Wasser ausgeschüttelt, wodurch das Pyrogallol wegen seiner Unlöslichkeit in heissem Wasser abgetrennt wird. Nach dem Erkalten der wässerigen Lösung fällt der in kaltem Wasser fast unlösliche *o*-Nitrobenzaldehyd aus, und nur *o*-Nitrosobenzaldehyd bleibt gelöst. Nach Filtration der Lösung wurde mit etwas *p*-Nitrophenylhydrazin versetzt. Schon nach kurzem Schütteln fiel ein flockiger, rotbrauner Niederschlag aus, der nach BAMBERGER und FODOR[1]) aus *o*-Nitrosobenzaldehyd-*p*-Nitrophenylhydrazon besteht. Die Flocken lösen sich nach Zusatz von etwas Alkohol mit gelber Farbe und geben mit wenig verdünnter Kalilauge eine violettrote Färbung. Da die beschriebene Reaktion nach BAMBERGER für *o*-Nitrosobenzaldehyd charakteristisch ist, erscheint die Bildung von *o*-Nitrosobenzaldehyd und damit die Photodissoziation von *o*-Nitrobenzaldehyd in Sauerstoff und *o*-Nitrosobenzaldehyd bewiesen. Es muss noch betont werden, dass es sich um einen photochemischen Vorgang handelt; denn eine Einwirkung von *o*-Nitrobenzaldehyd auf Pyrogallol im Dunkeln findet nicht statt.

Man muss ferner annehmen, dass der Vorgang keineswegs intramolekular verläuft; denn wenn der Sauerstoff in der Wirkungssphäre des Moleküls verbliebe, könnte er nicht mit dem Pyrogallol reagieren. Damit eröffnet sich eine sehr einfache Möglichkeit, die zu kleine Quantenausbeute zu deuten. Wenn man nämlich annimmt, dass der Sauerstoff völlig aus dem Molekül losgelöst wird, was schon durch die kontinuierliche Absorption im ultravioletten Spektralgebiet wahrscheinlich gemacht wird, so entscheiden über den Fortgang der Reaktion die Gesetze der Molekularkinetik. Danach kann der Sauerstoff sowohl an dieselbe Stelle zurückkehren, also rekombinieren, als auch zu der Aldehydgruppe übergehen und damit *o*-Nitrosobenzoesäure bilden. Da bei der Bestimmung der Quantenausbeute nicht der

[1]) BAMBERGER und FODOR, Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 3328. 1910.

abgespaltene Sauerstoff gemessen wurde, sondern die erst sekundär entstandene *o*-Nitrosobenzoesäure, ist die zu kleine Quantenausbeute gut verständlich.

Der Temperaturkoeffizient der Reaktion.

Es war hierfür zunächst eine geeignete Methodik ausfindig zu machen, um den Aldehyd unter möglichst weitgehender Ausschaltung aller vielleicht störender Einflüsse zu bestrahlen. Als Lösungsmittel kam das in früheren Arbeiten häufig verwendete Aceton nicht in Frage, da wegen seiner eigenen, sehr verwickelten photochemischen Umsetzung nicht feststeht, dass es sich nicht irgendwie an der Reaktion beteiligt. Besonders geeignet erscheint dagegen Hexan, weil es wegen seines paraffinähnlichen Charakters wahrscheinlich nicht reagiert. Da aber nach vielen vergeblichen Versuchen sich die Verwendung von Hexan wegen der zu geringen Löslichkeit der gebildeten *o*-Nitrosobenzoesäure als unmöglich erwies, ein anderes geeignetes Lösungsmittel jedoch nicht zur Verfügung stand, versuchten wir, Lösungsmittel zu vermeiden, und wählten den Weg der Bestrahlung von geschmolzenem *o*-Nitrobenzaldehyd. Der geschmolzene (wie auch der feste) *o*-Nitrobenzaldehyd ist ein relativ günstiges Lösungsmittel für die bei der Bestrahlung gebildete *o*-Nitrosobenzoesäure. Durch Bestrahlung von geschmolzenem *o*-Nitrobenzaldehyd in elektrisch geheizten Quarzküvetten konnten wir mühelos Säurekonzentrationen von 2% erreichen, ohne dass eine Trübung der Lösung eintrat.

Zur Bestimmung der gebildeten Säure wurden im Anschluss an frühere Arbeiten zunächst Leitfähigkeitstitrationen durchgeführt. Aus eingewogenen Mengen *o*-Nitrobenzaldehyd und *o*-Nitrosobenzoesäure wurden Schmelzen hergestellt, diese in reinem Alkohol gelöst und nach Verdünnen mit dem halben Volumen Leitfähigkeitswasser konduktometrisch titriert. Die Titrationen ergaben jedoch an der erwarteten Stelle keinerlei Maximum, so dass ein anderer Weg eingeschlagen werden musste. Bei den Titrationen war versuchsweise Phenolphthalein zugegeben worden, und wider Erwarten konnte trotz der Eigenfarbe der Lösung der Farbumschlag gut erkannt werden. Er trat auch nach Abzug eines konstanten Blindverbrauches stets an der richtigen Stelle auf. Zahlreiche Probetitrationen mit verschiedenen Säurekonzentrationen ergaben den richtigen Wert (Fehler im Mittel $\pm 2\%$).

Zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten wurde eine umfangreiche Apparatur entwickelt (Fig. 5), die gestattete, unter konstanten Bedingungen lange Zeit hindurch zu bestrahlen. Die Lichtquelle Q, eine Hanauer Quarzquecksilberlampe, wurde aus einer grossen Akkumulatorenbatterie betrieben, die eine ausreichende Konstanz gewährleistete. Strom und Spannung am Brenner wurden fortlaufend gemessen. Als Bestrahlungsgefäss diente eine dosenförmige Quarzküvette mit kapillaren, durch luftdicht aufgeschliffene Hütchen verschliessbaren Ansätzen. Diese Küvette wurde in einer doppelwandigen Kammer fixiert, die durch umlaufendes Wasser erwärmt

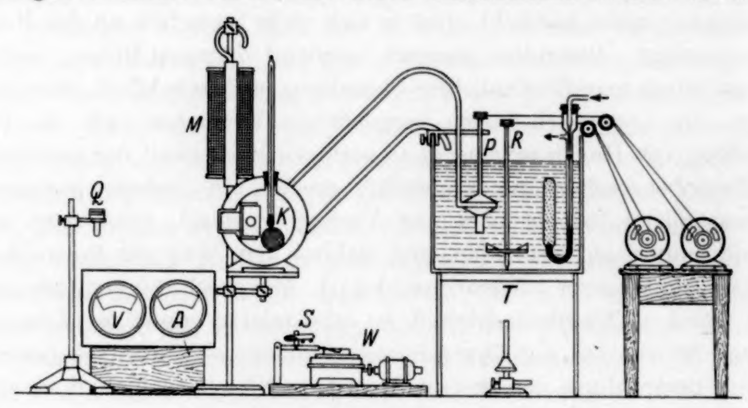


Fig. 5.

wurde. Ein grosser, mit einem elektrischen Flügelrührer R intensiv gerührter Thermostat T lieferte mittels einer schnellaufenden Schleuderpumpe P das Heizwasser. Orientierende Absorptionsmessungen hatten ergeben, dass die Reaktionsschicht in der Schmelze weniger als 1 mm dick ist. Da jedoch mit steigender Temperatur die Absorptionsbanden im allgemeinen flacher werden, wurde die Schicht 10 mm dick gewählt, so dass stets die gesamte Energie absorbiert wurde. Damit war die absorbierte Energie der eingestrahlten gleich. Um Störungen durch Verarmung auszuschliessen, war eine Rührung des Küvetteninhaltes erforderlich. Dabei war Bedingung, dass die Luft von der Schmelze abgeschnitten und die Anwesenheit von Quecksilber vermieden war. Die Erfüllung dieser Forderungen gelang durch eine magnetische Rührung. In die Küvette wurden kleine Eisenspänchen gegeben. Diese waren, um eine Mitwirkung des Eisens an der Reaktion auszuschliessen, in Glas eingeschmolzen. Ausserhalb der

Kammer befand sich ein Magnet *M* von 10000 Windungen, der alle 4 Sekunden einen kurzen Stromstoss erhielt und so die Eisenspäne in der Küvette anzog und wieder fallen liess. Als Kontaktgeber diente ein Quecksilber-Vakuumschalter *S*, der durch ein elektrisch getriebenes Laufwerk *W* in geeigneter Weise gekippt wurde. Dieser Rührapparat erwies sich einem Dauerbetrieb bei starker Belastung vollkommen gewachsen. Die Apparatur arbeitete stundenlang ohne Aufsicht, wobei die Temperatur in der Bestrahlungskammer mit $\pm 0{\cdot}2^\circ$ konstant blieb. Um ein Wärmegleichgewicht zu fördern und die Umgebung vor der Bestrahlung zu schützen, war die ganze Einrichtung in einem grossen Papphaus aufgestellt. In der Temperierkammer *K* befand sich, um Fehler durch eine möglicherweise vorhandene Dunkelreaktion auszuschliessen, stets auch noch eine Dunkelprobe. Vor Beginn des Versuches liessen wir die Apparatur einlaufen und die Lampe einbrennen; eine völlige Konstanz war nach 2 bis 3 Stunden erreicht. Dann wurde 5 Stunden hindurch bestrahlt. Nach der Bestrahlung wurden beide Proben zu 50 cm³ in 96%igem Alkohol gelöst und mit 0·1 norm. $NaOH$ gegen Phenolphthalein titriert. Der Laugenverbrauch der Dunkelprobe war bei allen Versuchen derselbe. Eine Dunkelreaktion findet demnach auch bei höheren Temperaturen nicht statt. Um Fehler durch ungleiche Vorbehandlung zu vermeiden, wurden alle Temperaturversuche mit Teilen ein und derselben Materialcharge gemacht. Die Versuche wurden in zwei Reihen mit steigender Temperatur ausgeführt, so dass ein Nachlassen der Lampe keinen Fehler in der Neigung der Kurven, sondern nur eine Parallelverschiebung verursachen konnte. Tabelle 4 zeigt, dass die Umsätze mit steigender Temperatur monoton abnehmen. Hierzu muss bemerkt werden, dass die Abnahme des Umsatzes mit steigender Temperatur sicher reell ist. Der häufig gemachte Fehler[1]), dass die Ergebnisse auf gleiche eingestrahlte und nicht auf gleiche absorbierte Energie bezogen wurden, ist durch die experimentelle Anordnung vermieden worden. Wenn nämlich nicht alles eingestrahlte Licht absorbiert wird, kann ein Temperaturkoeffizient kleiner als Eins leicht dadurch vorgetäuscht werden, dass bei höheren Temperaturen weniger Licht absorbiert wird, da die Absorptionsbanden flacher werden und nach dem Langwelligen wandern. Wir wählten daher die Schichtdicke zehnmal so gross als nötig war, um bei der niedrigsten Temperatur

---

[1]) W. Noddack, Handb. d. Physik, Bd. 23/I, S. 348.

alles Licht der wirksamen Wellenlängen zu absorbieren. Damit ist selbst bei starker Verflachung der Banden die Gewähr für vollständige Absorption gegeben. Eine Wanderung nach dem Langwelligen aber kann in diesem Falle höchstens einen Fehler im entgegengesetzten Sinne erzeugen. *o*-Nitrobenzaldehyd besitzt, wie schon erwähnt, im Ultravioletten ein kontinuierliches Absorptionsspektrum. Wenn nun die langwellige Grenze mit steigender Temperatur nach den längeren Wellen wandert, so kann höchstens mehr Licht absorbiert werden. Zur Deutung der Abnahme der Ausbeute an *o*-Nitrosobenzoesäure mit steigender Temperatur kann man im Anschluss an die oben entwickelten Vorstellungen über den Mechanismus der Reaktion annehmen, dass der Rekombinationsvorgang einen etwas grösseren Temperaturkoeffizienten aufweist als die zur *o*-Nitrosobenzoesäure führende Reaktion. Dann würden auch die Temperaturversuche eine Stütze für unsere Anschauungen über den Reaktionsmechanismus bilden.

Tabelle 4.

1. Reihe		2. Reihe	
45·5°	15·1 mg	45·7°	14·8 mg
50·7°	14·3 mg	52·7°	14·5 mg
55·5°	14·3 mg	—	—
59·7°	13·6 mg	62·1°	13·6 mg
70·0°	13·2 mg	—	—

Zusammenfassung.

Die eingangs erwähnten Deutungen für die zu kleine Quantenausbeute der photochemischen Umwandlung von *o*-Nitrobenzaldehyd zu *o*-Nitrosobenzoesäure werden diskutiert.

Die Messungen der Absorption im ultraroten Spektralgebiet bei verschiedenen Temperaturen ergaben, dass keine Anhaltspunkte für die Annahme vorliegen, der *o*-Nitrobenzaldehyd sei ein Gemisch zweier Tautomerer. Er ist vielmehr als einheitlicher Körper anzusehen.

Die Beobachtung des Dichroismus von *o*-Nitrobenzaldehydkristallen bei den Wellenlängen 436 und 405 mμ dürfte die Abhängigkeit des Umsatzes in Kristallen von der Polarisationsebene des einfallenden Lichtes erklären.

Orientierende Messungen ergaben, dass weder ein nennenswerter lichtelektrischer Effekt noch eine Fluorescenz vorliegt.

Die Versuche über den Primärvorgang ergaben, dass das Licht eine Dissoziation des *o*-Nitrobenzaldehyds hervorruft. Dies führte zu

einer neuen Anschauung vom Mechanismus der Reaktion: Der Vorgang verläuft nicht intra- sondern intermolekular. Die Spaltstücke, die bei der als Primärereignis auftretenden Photodissoziation entstehen, vereinigen sich entweder zu *o*-Nitrosobenzoesäure oder bilden durch Rekombination *o*-Nitrobenzaldehyd. Die Annahme eines solchen Mechanismus gibt eine einfache Erklärung für die zu kleine Quantenausbeute. Doch soll betont werden, dass daneben noch andere Gründe, insbesondere Energiedissipation, vorliegen können.

Der Temperaturkoeffizient der Reaktion wurde zwischen 45° und 70° kleiner als Eins gefunden.

Die Untersuchung wurde im Institut für Strahlenforschung der Universität Berlin ausgeführt. Herrn Prof. W. FRIEDRICH bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit, sein dauerndes Interesse und seinen Rat bei der Durchführung der Arbeit zu grossem Dank verpflichtet. Ebenso möchte ich dem Oberassistenten Herrn Dr. H. SCHREIBER für stete Förderung meinen verbindlichsten Dank aussprechen. Auch der I. G. Farben A. G. sei für die Überlassung grösserer Mengen *o*-Nitrobenzaldehyds bestens gedankt.

Zur Photochemie des festen Lithiumhydrids.

Von

F. Bach und **K. F. Bonhoeffer.**

(Aus dem physikalisch-chemischen Institut Frankfurt a. M.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 8. 33.)

Das Lithiumhydrid zeigt in Lichtabsorption und photochemischem Verhalten mannigfache Analogien zu den Alkalihalogeniden.

Hilsch und Pohl[1]) haben die Absorptionsspektren der festen Alkalihalogenide im Ultraviolett untersucht und gefunden, dass sie aus einer Reihe scharfer Absorptionsmaxima bestehen. Aus der relativen Lage der Maxima zueinander liessen sich Schlüsse auf das Zustandekommen der Absorption ziehen. Die Photochemie der Alkalihalogenide und die Theorie des latenten Bildes der photographischen Platte fand dadurch ein festes experimentelles Fundament. Es schien nun interessant, von diesem Standpunkt aus auch das Lithiumhydrid zu untersuchen, welches den einfachsten Vertreter dieser Klasse von Verbindungen darstellt[2]). Die Schwierigkeit der Versuche beruht in der Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Substanz. Neben dem Absorptionsspektrum wurde die photochemische Zersetzung untersucht.

A. Lichtabsorption.

Die Aufnahme des Absorptionsspektrums geschah im Unterschied zu Hilsch und Pohl photographisch. Hierzu wurde Lithiumhydrid in einer Wasserstoffatmosphäre hergestellt, verdampft, und auf einer dem Heizschiffchen gegenübergestellten Flusspatplatte niedergeschlagen, die man durch Drehen dann in den Strahlengang Lichtquelle-Spektrographen bringen konnte.

Als Reaktionsgefäss diente eine Glaskugel, etwa 1000 cm³ Inhalt, die sechs Ansätze hatte (siehe Fig. 1). In den aussen gekühlten unteren Schliffansatz *A* war ein innen-wassergekühlter Metallschliff eingepasst, an dem das Reaktions- und Verdampfungsschiffchen *S* befestigt war.

---

[1]) R. Hilsch und R. W. Pohl, Z. Physik **57**, 145. 1929; **59**, 812. 1930.
[2]) W. Nernst, Z. Elektrochem. **26**, 374. 1920. K. Moers, Z. anorg. Ch. **113**, 179. 1920.

Dieses Schiffchen bestand aus einem durchbohrten Eisenwürfel von 10 mm Kantenlänge, auf dessen oberer Fläche eine etwa 1 mm tiefe rechteckige Fläche ausgespart war, die zur Aufnahme des Metalls diente. Durch die Durchbohrung (Lochdurchmesser 5 mm) war eine aus 0·5 mm starkem Wolframdraht gewickelte Spirale gezogen, die die indirekte Heizung des Eisenblocks besorgte. Die Enden des Drahtes waren in die Enden der Zuleitung eingespannt. Zur Temperaturmessung war ein Platin-Platinrhodium-Thermoelement direkt an den Eisenblock angeschraubt. Vor der Durchbohrung rechts und links waren zwei Kupferbleche angebracht, um die lokale Erwärmung des Glasansatzes herabzusetzen. In dem Eisenschiffchen wurde das Lithiummetall zu *LiH* umgesetzt und verdampft. Dem Eisenschiffchen *S* (siehe Fig. 1) gegenüber befand sich in einer Entfernung von etwa 35 bis 40 mm eine Schutzglasplatte *G* (quadratisch, Kantenlänge 15 mm), die durch den oberen exzentrisch angebrachten Schliff *B* weggedreht werden konnte. War diese Glasplatte weggedreht, so stand dem Schiffchen eine Flusspatplatte *M* gegenüber, die mittels einer Metallfassung und eines gebogenen Bügels so an dem vorderen horizontalen Schliff *F* befestigt war, dass dessen Drehung die Flussspatplatte zwischen die Lichtquelle — eine Wasserstofflampe nach Bay und Steiner — und den Spektrograph brachte. Wasserstofflampe und Spektrograph waren durch die Ansätze *C* und *D* links und rechts in die Kugel eingeführt und mit Flussspatplatten verschlossen. Als Vakuumspektrograph diente der Prismenspektrograph von Cario. Durch den Ansatz *E* wurde die Glaskugel evakuiert und mit sehr reinem Wasserstoff gefüllt. Der Gang der Versuche verlief folgendermassen: Zunächst wurde das Eisenschiffchen im Vakuum auf 700 bis 800° C ausgeheizt. Lithium (Präparat Merck-Darmstadt) wurde unter Äther gewaschen, ein blankes Stückchen in den Abmessungen der Vertiefung im Ofen, also etwa $10 \times 4 \times 2$ mm, herausgeschnitten. Nach dem Einsetzen des Metallschliffes wurde evakuiert; dann wurde Wasserstoff (Druck etwa 250 mm *Hg*) eingelassen, das Schiffchen

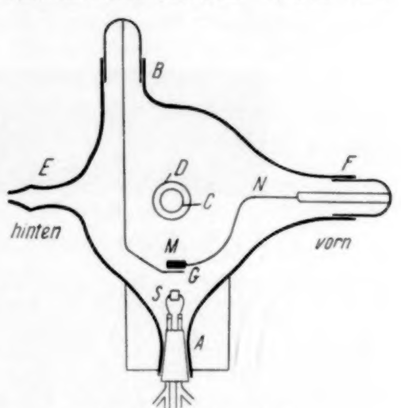


Fig. 1. Seitenansicht.

langsam angeheizt. Das Lithium schmolz zunächst zusammen. Es wurde die oberste Schicht gegen die Glasplatte G aufgedampft. Das dann blanke Lithiummetall wurde zu Lithiumhydrid umgesetzt. Nach Herausdrehen der Glasplatte und Hervordrehen der Flussspatplatte wurde LiH bei konstanter Temperatur von 620° bis 625° aufgedampft. Die Innehaltung bestimmter Druck- und Temperaturbedingungen ist zur Erzielung reproduzierbarer Absorptionsspektren wichtig. Die Dicke der untersuchten Schichten muss hauchdünn sein. Fig. 2 gibt eine Absorptionsaufnahme auf Schumann-Platten wieder. Das oberste Spektrum zeigt die Lichtquelle, die nächsten beiden gehören dem Lithiumhydrid an (verschiedene Schichtdicken). Es ist ein scharfes Absorptionsband im nahen Ultraviolett zu sehen, das nach kurzen



Fig. 2. Absorptionsspektrum einer dünnen LiH-Schicht.

Wellen hin steiler abfällt als nach langen. Es wurde mit dem Komparator[1]) zu 2517 ± 2 Å ausgemessen[2]). Das Absorptionsband verschwindet beim Zulassen von Luft sofort, wodurch bestätigt wird, dass nicht etwa Oxyde oder Hydroxyde des Lithiums als Verunreinigung für die Absorption verantwortlich sind. Die Absorption von Lithiummetallschichten wurde bei dieser Gelegenheit gleichfalls studiert. Ein dünner Lithiummetall-Niederschlag auf der Flussspatplatte, der im diffusen Licht dem Auge dunkel und undurchsichtig erschien, zeigte im Ultraviolett eine mit abnehmender Wellenlänge gleichmässig zunehmende auffallend hohe Lichtdurchlässigkeit. Ähnliche Beobachtungen an anderen Alkalimetellen wurden inzwischen von R. W. Wood[3]) mitgeteilt. Auch hiervon kann also die Absorption der Schicht keinesfalls herrühren.

Neben dem scharfen Absorptionsmaximum bei 2517 ± 2 Å sehen wir noch ein breites Absorptionsgebiet, das ungefähr bei 1900 Å beginnt. Auch bei sehr dünnen Schichten konnten wir in ihm keine

[1]) Herrn Prof. Meissner sei für Überlassung des Komparators bestens gedankt.
[2]) Siehe auch K. F. Bonhoeffer und F. Bach, Naturw. **20**, 932. 1932. [3]) R. W. Wood, Nature **131**, 582. 1933.

weitere Struktur erkennen. Ein Kühlen der LiH-Schicht führte zu keiner Verschärfung.

Was die Deutung des ersten Absorptionsmaximums angeht, so wird man es ebenso wie etwa das erste Maximum der Absorption der Alkalihalogenide deuten, nämlich als Zerlegung eines benachbarten Ionenpaares in zwei neutrale unangeregte Atome, dadurch dass das Elektron vom negativen Ion, hier also vom H^--Ion, zum positiven Ion übergeht. Die Lage dieser Absorption kann man nicht von vornherein abschätzen. Eine empirische Regel von POHL, nach welcher die Frequenz durch die Formel:

$$h\nu = U + E - J$$

wiedergegeben werden soll, wo U der elektrostatische Anteil der Gitterenergie, E die Elektronenaffinität des Halogens und J die Ionisierungsarbeit des Metalls ist, beruht nach einer neuen Arbeit von KLEMM[1]) wohl sicher auf zufälligen Übereinstimmungen und versagt in unserem Fall[2]). Die Rechnungen werden wegen des grossen Einflusses der Polarisierbarkeit der Ionen zu ungenau.

Analog zu den Alkalihalogeniden könnte man bei 1830 Å ein zweites Maximum erwarten, das der Bildung eines normalen H-Atoms und eines angeregten Li-Atoms entsprechen würde. An dessen Stelle tritt aber in dieser Gegend die oben erwähnte verwaschene Allgemeinabsorption ein, ohne dass wir dafür einen besonderen Grund angeben könnten.

B. Nachweis der photochemischen Wasserstoffentwicklung und Prüfung des Äquivalentgesetzes.

Sieht man den photographischen Elementarprozess als richtig an, so sollte es möglich sein, den dabei freigewordenen Wasserstoff nachzuweisen.

Diesem Zwecke diente folgende Anordnung:

Der Metallschliff mit dem Lithiumschiffchen S wurde in eine Quarzkugel mit einem Durchmesser von 100 mm eingeführt. Die Kugel wurde an die Vakuumpumpe und Wasserstoffzuleitung angeschlossen.

---

[1]) W. KLEMM, Z. Physik **82**, 529. 1933. [2]) Sie gilt gut für LiH und leidlich für alle Alkalihalogenide, wenn man statt des elektrostatischen Anteiles die gesamte Gitterenergie nimmt. Doch lässt sich auch dies nicht theoretisch begründen.

Nach Ausheizen von Kugel und Schiffchen im Hochvakuum wurde, ähnlich wie oben, durch Verdampfen von Lithiumhydrid bei 620° bis 640° C (H_2-Druck 250 bis 270 mm) ein Beschlag auf der Quarzwand erzeugt (Dauer $^1/_2$ bis 1 Stunde). Die Quarzkugel wurde mit einem Zylindermantel aus schwarzem Papier umhüllt, auf dem zwei gegenüber liegende Kreisflächen (45 mm Durchmesser) ausgeblendet waren. Der noch vorhandene Wasserstoff (bei der Reaktion nahm der Druck um einige Millimeter ab) wurde abgepumpt. Nach mehrstündigem Pumpen wurde die Pumpe abgestellt und der Druckverlauf im Dunkeln mit einem MAC LEOD-Manometer beobachtet. Es ergab sich ein langsamer Anstieg des Druckes, wie er auch in ähnlichen Versuchen von HÜTTIG und KRAJEWSKY[1]) gefunden worden ist. Da das ideale stöchiometrisch zusammengesetzte *LiH* bei Zimmertemperatur keinen merklichen H_2-Zersetzungsdruck haben kann (dies folgt aus der grossen Bildungswärme des *LiH*), so muss angenommen werden, dass der abgegebene Wasserstoff vorher in irgendeiner Form mit geringerer Wärmetönung im *LiH* sorbiert war. Der Druckanstieg wurde alle 5 Minuten gemessen und über $^1/_2$ Stunde verfolgt. Nach dieser Zeit wurde mit einer *Hg*-Lampe belichtet, gleichzeitig das *Hg*-Spektrum durch die Kugel hindurch mit dazwischen liegender *LiH*-Schicht photographiert, und abermals alle 5 Minuten der Druckanstieg gemessen. Schliesslich wurde wieder abgeblendet und der Druckanstieg im Dunkeln messend verfolgt.

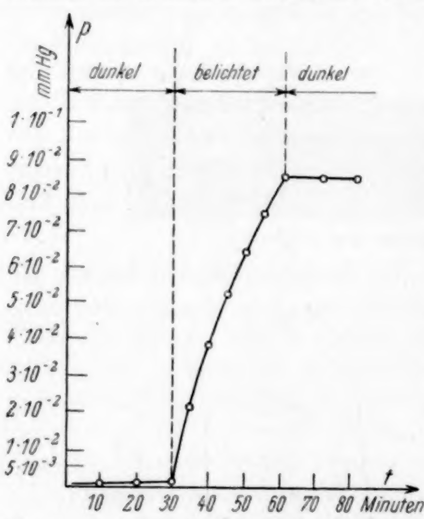


Fig. 3. Druckanstieg bei Belichtung einer *LiH*-Schicht mit *Hg*-Lampe.

Dabei ergaben sich folgende Resultate: Während des Belichtens steigt der Druck (siehe Fig. 3) sehr stark an, die Zersetzungsgeschwindigkeit nimmt aber langsam ab. Gleichzeitig verfärbte sich der *LiH*-Niederschlag. Der Farbton ist graublau. Die Aufnahmen des *Hg*-Spektrums zeigten die vollständige Absorption der *Hg*-Linie 2537 Å,

[1]) G. F. HÜTTIG und A. KRAJEWSKY, Z. anorg. Ch. **141**, 133. 1924.

die in dem Absorptionsgebiet des *LiH* liegt. Langwelligere und kurzwelligere Linien wurden nur wenig geschwächt, was auf eine geringe Zerstreuung des Lichtes hinweist. Bemerkenswert ist, daß eine Verfärbung der Schicht immer nur auf der der *Hg*-Lampe unmittelbar gegenüberliegenden Wand eintrat, was ebenfalls auf praktisch vollständige Absorption des photochemisch aktiven Lichtes hindeutet.

Um das photochemische Äquivalentgesetz zu prüfen, d. h. den Quotienten von auffallenden Quanten zu umgesetzten Molekeln zu bestimmen, wurde nur die Gruppe der Linien bei der *Hg*-Linie 2537 Å eingestrahlt. Zu ihrer Isolierung diente ein Chlorfilter nach OLDENBERG[1]). Das Chlorgas befand sich unter einer Atmosphäre Druck in einem Glasrohr von 160 mm Länge, 35 mm Durchmesser, dem auf breiten abgeschliffenen Flanschen quadratische Quarzplatten von 40 mm Kantenlänge auflagen, die mit weissem Siegellack angekittet waren. Die auf die *LiH*-Schicht auffallende Energie der Liniengruppe bei der *Hg*-Linie 2537 Å wurde mit einer Vakuumthermosäule und Spiegelgalvanometer bestimmt. Geeicht wurde die Thermosäule mit einer HEFNER-Lampe. Als Absolutwert ihrer Energie wurde der von GERLACH[2]) bestimmte verwendet.

Die HEFNER-Lampe erzeugte im Abstand von 1 m einen Galvanometerausschlag von 116 Skalenteilen. Die auffallende Strahlung der *Hg*-Lampe gab mit davor geschaltetem Chlorfilter 486 Skalenteile. Dieses Licht enthält aber ausser der ultravioletten Liniengruppe bei 2537 Å noch sichtbares Licht. Schaltet man nun noch eine Glasplatte dazwischen, die das Ultraviolett zurückhält und das Sichtbare bis auf Reflexionsverluste durchlässt, so erhält man einen Ausschlag von 326 Skalenteilen. Die Differenz von 160 Skalenteilen entspricht also bis auf den Reflexionsverlust ungefähr dem Ultraviolettanteil. Den Reflexionsverlust kann man empirisch dadurch abschätzen, daß man an Stelle der Glasplatte eine Quarzplatte zwischen schaltet. Er ergab sich dabei zu 10%. Man hat also rund 40 Skalenteile zu subtrahieren und erhält für die wirksame Energie etwa 120 Skalenteile.

Aus der Belichtungszeit von $^1/_2$ Stunde errechnet sich danach unter Voraussetzung der Gültigkeit des Äquivalentgesetzes für das Apparaturvolumen von 1003 cm³ ein Druckanstieg von $2{\cdot}45 \cdot 10^{-2}$ mm.

---

[1]) O. OLDENBERG, Z. Physik **29**, 328. 1924. [2]) W. GERLACH, Physikal. Z. 14 (2), 577. 1913.

Der tatsächlich beobachtete Druckanstieg betrug unter Berücksichtigung der Dunkelreaktion, die bei der schwachen monochromatischen Bestrahlung nicht mehr zu vernachlässigen war (Fig. 4), nur $9 \cdot 10^{-4}$ mm.

Die Quantenausbeute ergibt sich somit zu 0·04.

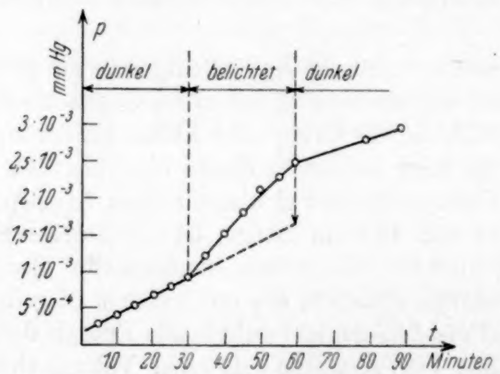


Fig. 4. Druckanstieg bei Belichtung einer *LiH*-Schicht mit der *Hg*-Linie 2537 Å.

Bei einem weiteren Belichtungsversuch ergab sich ein etwas grösserer Wert, so dass man die Quantenausbeute im Mittel mit 5% ansetzen können wird.

Die völlige Absorption der *Hg*-Linie 2537 Å wurde auch hier durch Spektralaufnahmen während des Belichtens kontrolliert.

C. Untersuchung der Verfärbung im Licht.

Eine weitere Analogie zu den Alkalihalogeniden besteht in der Verfärbung im Licht. In der Literatur finden sich über diese Verfärbung von *LiH* nur gelegentliche Bemerkungen. Für diese Versuche wurde *LiH* in grösseren Mengen in der üblichen Weise durch Erhitzen von Lithium im Wasserstoffstrom hergestellt, wobei wiederum auf jegliche Fernhaltung von Luft Wert gelegt wurde. Das *LiH*, das zu einer kompakten Masse zusammengeschmolzen war, wurde im dauernd entgegenströmenden Wasserstoff nach ZINTL und HARDER[1]) mit einem Fräser, der auf einer beweglichen Welle sass, herausgefräst, mit einem Nickelspatel zusammengekratzt und im Wasserstoffstrom in eingekittete Quarzampullen gefüllt, welche nach der Füllung abgeschmolzen wurden.

[1]) E. ZINTL und A. HARDER, Z. physikal. Ch. (B) **14**, 265. 1931.

Die nun ausgeführten Belichtungsversuche zeigten folgendes Ergebnis:

1. Belichtet man mit einer *Hg*-Lampe, so beginnt nach einigen Minuten die Substanz sich graublau zu verfärben und nimmt nach längerem Belichten (etwa 1 Stunde) einen konstanten kräftigen graublauen Farbton an. Andersartige Verfärbungen wurden nicht beobachtet.

2. Stellt man zwischen die Substanz und die *Hg*-Lampe eine Glasplatte, so bleibt die Verfärbung in der gleichen Zeit aus. Ein dem Tageslicht ausgesetztes Quarzröhrchen zeigt nach einigen Tagen bei geschlossenen Fenstern dagegen eine schwach graublaue Verfärbung.

3. Die Verfärbung bleibt im Dunkeln bei Zimmertemperatur konstant. Beim Erwärmen dagegen (etwa 70°) tritt schnell vollständige Entfärbung ein.

4. Bei schwach verfärbtem *LiH*-Pulver kann durch Bestrahlung mit einer Kohlebogenlampe hinter einem Rotfilter langsam, hinter einem Gelbfilter schneller, die Verfärbung rückgängig gemacht werden; hinter einem Blaufilter tritt keine Entfärbung ein.

5. Bestrahlung eines verfärbten Präparates, das hinter einer Glasplatte steht, mit der Kohlebogenlampe führt zu einer teilweisen Entfärbung.

D. Diskussion der Versuchsergebnisse von Teil B und C.

Eine Diskussion der Versuche erfolgt am besten durch Vergleich mit den entsprechenden Verhältnissen bei den Alkali- und Silberhalogeniden. Hier geht aus den Versuchen von Hilsch und Pohl[1]) einerseits und Eggert und Noddack[2]) andererseits hervor, dass bei kompaktem Material die Zersetzung zunächst nach dem Äquivalentgesetz vor sich geht. Später, nachdem die Zersetzung einen gewissen Betrag (meist $< 10^{-7}$) erreicht hat, sinkt die Ausbeute infolge Rückreaktion der abgeschiedenen Atome. Bei feinverteiltem Material bleibt die Quantenausbeute bis zu hohen Zersetzungsgraden konstant gleich eins. Im Falle des Silberbromids ist nicht nur für *Ag*, sondern auch für *Br*[3]) diese Quantenausbeute gefunden worden. Im Gegensatz hierzu finden wir bei unserem feinverteilten *LiH* stets eine kleine Quantenausbeute, gemessen an der H_2-Entwicklung (etwa 5%). Das

---

[1]) R. Hilsch und R. W. Pohl, Z. Physik **64**, 606. 1930; **68**, 721. 1931.
[2]) J. Eggert und Noddack, Proc. 7. Intern. Phot. Congr. Cambridge. Ber. Berl. Akad. **1921**, 631. [3]) Dieterle, Proc. 7. Intern. Phot. Congr. Cambridge, S. 39.

schliesst natürlich nicht aus, dass auch hier zu Beginn der Belichtungszeit das Äquivalentgesetz erfüllt ist (prinzipiell etwa messbar an der Verfärbung). Jedenfalls bleibt aber der Hauptanteil des Wasserstoffes im Gitter des *LiH* stecken und zwar in einer Form, in der er beim Erwärmen oder Belichten wieder mit den *Li*-Atomen rückreagieren kann. Dies geht aus den Entfärbungsversuchen beim Erwärmen und Belichten hervor. Die Einzelheiten der Verfärbung und Entfärbung stehen in enger Analogie zu den Alkalihalogeniden. Auch hier hat die Lichtabsorption im Ultraviolett die Ausbildung einer Absorptionsbande im langwelligen sichtbaren Gebiet zur Folge. Beim Einstrahlen mit Licht dieser Wellenlänge tritt wieder Entfärbung ein.

Zusammenfassung.

1. Bei festem *LiH* wird ein scharfes Absorptionsmaximum bei 2517 Å gefunden. Bei der Belichtung verfärbt sich die dünne *LiH*-Schicht. Die Absorption wird als photographischer Elementarprozess gedeutet analog zu den bekannten Absorptionsmaxima bei den Alkalihalogeniden.

2. Der durch den photographischen Elementarprozess freiwerdende Wasserstoff wird nachgewiesen. Die Quantenausbeute beträgt etwa 5%, was damit erklärt wird, dass der freigewordene Wasserstoff zum grossen Teil im Gitter stecken bleibt.

3. Auch grobkristallines *LiH* verfärbt sich unter der Einwirkung von ultraviolettem Licht graublau. Durch Einstrahlen von langwelligem sichtbarem Licht oder durch Erwärmen kann das Kristallpulver wieder entfärbt werden. Auch hier zeigt sich eine Parallele zu den Halogeniden.

Eine Bestimmung der inneren Rotationswärme des Äthans.

Von

A. Eucken und K. Weigert.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 8. 33.)

Die Molwärme des Äthans wurde durch Relativmessungen der Wärmeleitfähigkeit gegen Äthylen bis zu 140° abs. hinab ermittelt. Die Bestimmung konnte so genau durchgeführt werden, dass es möglich war, den Temperaturverlauf des von der gehemmten Rotation der beiden CH_3-Gruppen gegeneinander herrührenden Teiles der Molwärme (der sogenannten inneren Rotationswärme) mit einiger Sicherheit festzulegen und daraus (als Mass für die Hemmung) die Tiefe der Potentialmulde mit einem Fehler von ±20% zu bestimmen.

1. Prinzip des Messverfahrens.

Durch die Messungen von A. Eucken und A. Parts[1]) (im folgenden abgekürzt durch: E. u. P.) wurde die Molwärme des Äthans und des Äthylens nach der Lummer-Pringsheimschen Expansionsmethode bis zu 180° abs. herunter gemessen und in befriedigender Übereinstimmung mit den aus Ultrarot- und Raman-Messungen bekannten Normalschwingungen gefunden. Indessen reichten die Messungen am Äthan noch nicht bis zu hinreichend tiefen Temperaturen hinab, um eine sichere Aussage über das Verhalten des von der gegenseitigen Rotation der beiden CH_3-Gruppen herrührenden Anteils der Molwärme des Äthans machen zu können, den wir im folgenden kurz als „innere Rotationswärme“ bezeichnen wollen. Da es nicht angänglich erschien, eine der üblichen Methoden zur direkten Messung der Molwärme von Gasen bis zu Temperaturen auszudehnen, die wesentlich unter dem Siedepunkt des Äthans bei Atmosphärendruck liegen, wurde ein in ähnlicher Weise bereits von E. Schreiner[2]) benutztes Verfahren zur Anwendung gebracht, welches auf der Messung der Wärmeleitfähigkeit bei sehr kleinen Drucken beruht. Freilich war zur Lösung der gestellten Aufgabe eine erhebliche Steigerung der Genauigkeit dieses von vornherein mit einigen Schwierigkeiten und Unsicherheiten behafteten Verfahrens gegenüber der Untersuchung Schreiners erforderlich; wie weiter unten dargelegt wird,

[1]) A. Eucken und A. Parts, Nachr. Götting. Ges. **1932**, 274 und Z. physikal. Ch. (B) **20**, 184. 1933. [2]) E. Schreiner, Z. physikal. Ch. **112**, 4. 1924.

gelang es uns, den mittleren Fehler der Endergebnisse auf 0·5 bis 1 % herabzudrücken.

Das Verfahren setzt voraus, dass sich das Versuchsgas im Zustande grosser Verdünnung befindet, bei welchem die mittlere freie Weglänge gross gegen die Apparatedimensionen ist. Dann gilt, wie zuerst M. Knudsen[1]) in Übereinstimmung mit M. v. Smoluchowski[2]) zeigte, für die zwischen zwei sich hinsichtlich ihrer Temperatur um 1° unterscheidenden Flächen in der Zeiteinheit und Oberflächeneinheit übergehende Wärmemenge ($\Delta \dot{q}$) bei einem einatomigen Gase:

$$\Delta \dot{q} = \frac{\dot{Q}}{\Delta T} = \frac{4}{3\sqrt{6\pi}} n \bar{w} C_v = \frac{4}{\pi\sqrt{3}} p \sqrt{\frac{R}{MT}} \text{ cal/Mol,} \tag{1}$$

wobei n die Zahl der Gasmole pro Kubikzentimeter, $\bar{w}$ die mittlere Molekulargeschwindigkeit, C_v die Molwärme bei konstantem Volumen $\left(=\frac{3}{2}R\right)$, p den Gasdruck, R die allgemeine Gaskonstante bedeuten.

Indessen gilt Gleichung (1) in der angegebenen Form nur für den Fall, dass die Gasmolekeln bei jedem Aufprall auf die verschieden temperierten (einander parallel gegenüberstehenden Flächen) genau deren Temperaturen annehmen. Ist der Wärmeaustausch unvollkommen, so tritt noch ein weiterer Faktor a, der sogenannte Akkomodationskoeffizient, hinzu ($a < 1$).

Bei mehratomigen Molekeln ist der gesamte Energietransport zu zerlegen in einen Anteil, der von der Translationsenergie und einen solchen, der von den übrigen Energieformen (Rotations- und Schwingungsenergie) herrührt. Da nach Knudsen letzterer Anteil mit dem um $^3/_4$ kleineren Faktor zu versehen ist als ersterer[3]), erhält man anstatt (1):

$$\Delta \dot{q} = \frac{1}{\sqrt{6\pi}} n \bar{w} \left[\frac{4}{3}\frac{3}{2}R + \left(C_v - \frac{3}{2}R\right)\right] = \frac{1}{\sqrt{6\pi}} n \bar{w} \left(C_v + \frac{R}{2}\right). \tag{2}$$

Indessen sind von v. Smoluchowski gegen diesen Ausdruck einige Bedenken geltend gemacht worden[4]), welche die unmittelbare Verwendbarkeit der Gleichung (2) als zweifelhaft erscheinen lassen, selbst wenn man für sämtliche Energieformen der Molekel den Akkomoda-

---

[1]) M. Knudsen, Ann. Physik (4) **34**, 593ff. 1911. [2]) M. v. Smoluchowski, Ann. Physik (4) **35**, 990. 1911. [3]) Dies rührt von der Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle her: Durch die Translationsenergie besitzen die energiereichen Moleküle zugleich hohe Geschwindigkeit, während anzunehmen ist, dass die innermolekulare Energie (einschliesslich Rotationsenergie) von der Translationsenergie unabhängig ist, dass also hier energiereiche Molekeln unter Umständen eine sehr kleine Translationsenergie besitzen können. [4]) v. Smoluchowski, loc. cit., S. 990ff. und 997ff.

tionskoeffizienten $\alpha = 1$ annimmt. Falls man den einzelnen Energieformen verschiedene und von 1 abweichende Akkomodationskoeffizienten zuschreibt, wird naturgemäss die Unsicherheit erheblich grösser. Es gelingt nun aber, diese Unsicherheit weitgehend auszuschalten, wenn man sich auf Relativmessungen beschränkt, die sich bei der Aufgabestellung der vorliegenden Untersuchung besonders bequem durchführen liessen, indem wir Äthylen als Vergleichsgas verwendeten, dessen Molwärme sich auf Grund der von E. u. P. angegebenen ν-Werte mit grosser Sicherheit bis zu den tiefsten Temperaturen extrapolieren liess. Wir gingen nun in der Weise vor, dass wir an Stelle der in Gleichung (2) neben C_v stehenden Grösse $\frac{R}{2}$ zunächst eine empirisch zu ermittelnde Konstante x einführten, durch die gleichzeitig die durch den Akkomodationskoeffizienten und dessen Temperaturabhängigkeit bedingte Unsicherheit erfasst werden soll[1]). Wir schreiben daher an Stelle von (2) versuchsweise:

$$\frac{\Delta \dot{q}_I}{\Delta \dot{q}_{II}} = \frac{n_I \overline{w}_I (C_{v_I} + x)}{n_{II} \overline{w}_{II} (C_{v_{II}} + x)}; \tag{3}$$

wobei sich die Indices I und II auf die beiden miteinander zu vergleichenden Gase beziehen. Speziell für einen Vergleich von Äthan und Äthylen stand zur Ermittlung von x das relativ grosse Temperaturintervall von Zimmertemperatur bis -85° zur Verfügung.

In der Tat erwies sich Ansatz (3) in diesem Fall als recht brauchbar, indem es sich als möglich erwies, durch ihn das beobachtete Verhältnis $\frac{\Delta \dot{q}_I}{\Delta \dot{q}_{II}}$ innerhalb der Versuchsfehler richtig aus den Molwärmen C_{v_I} und $C_{v_{II}}$ zu berechnen, wobei sich für die Konstante x als günstigster Wert $x = 0$ ergab. Hiernach durfte es als unbedenklich angesehen werden, Gleichung (3) zunächst für Relativmessungen zwischen Äthan und Äthylen mit $x = 0$ auch bis zu einer etwa 50° tiefer liegenden Temperatur als zutreffend anzusehen, die Auswertung also unmittelbar mit der einfachen Formel

$$\frac{\Delta \dot{q}_I}{\Delta \dot{q}_{II}} = \frac{n_I \overline{w}_I C_{v_I}}{n_{II} w_{II} C_{v_{II}}}. \tag{3a}$$

vorzunehmen.

---

[1]) Um den Einfluss des Akkomodationskoeffizienten und seiner Temperaturabhängigkeit möglichst klein zu machen, waren wir darauf bedacht, die Akkomodationskoeffizienten schon von vornherein in die Nähe ihres oberen Grenzwertes Eins zu bringen, indem wir für die Apparateteile, zwischen denen der Wärmeübergang stattfand, ein die Versuchsgase gut adsorbierendes Material wählten.

Die Messung der Grössen $\Delta \dot{q} = \frac{\dot{Q}}{\Delta T}$ erfolgte im Prinzip mittels der bekannten Methode, die von SCHLEIERMACHER[1]) zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Gasen bei normalen Drucken benutzt wurde, und bei welcher man einen in einem Glasgefäss ausgespannten dünnen Metalldraht elektrisch aufheizt, so dass er der Glaswand gegenüber im stationären Zustand eine um einen bestimmten Betrag ΔT erhöhte Temperatur annimmt. Dabei ergibt sich die Grösse ΔT unmittelbar aus der Widerstandserhöhung des geheizten Drahtes, auf deren genaue Messung es somit in erster Linie ankommt.

Zur Ermittelung der elektrischen Leistung $\dot{Q}$ bedurfte es, da der Widerstand des Drahtes bereits bekannt war, noch einer Messung der Spannungsdifferenz an den Drahtenden. Die Übertemperatur des Drahtes ist dann, wenn man Druck, Temperatur und Gefässdimensionen konstant hält, im wesentlichen bedingt durch den Wärmetransport des Gases, das sich in dem Gefäss befindet. Der Anteil der elektrischen Energie, der durch Wärmestrahlung und Leitung durch die Drahtenden abgeführt wird, lässt sich rechnerisch ermitteln[2]). Doch wurde bei unseren Relativmessungen dieser Anteil des Wärmeüberganges dadurch eliminiert, dass wir der Wärmeleitfähigkeitsapparatur durch kleine Gaspipetten bestimmte Mengen von dem zu untersuchenden Gase zuführten und es so einrichteten, dass die verschiedenen Gaszusätze etwa die gleiche Temperaturänderung des Heizdrahtes bewirkten.

2. Versuchsanordnung.

a) Allgemeines.

Einen Überblick über die von uns benutzte Versuchsanordnung bietet Fig. 1; sie bestand aus dem Messgefäss *M*, an welches sich das Pipettensystem *I* und *II* anschloss; der Druck der Gase, die aus Vorratsgefässen *G* in das Röhrensystem *r* eingefüllt wurden, konnte mit Hilfe des Quecksilbermanometers *Man* eingestellt werden. Ein Pumpenaggregat *Pu*, bestehend aus einer rotierenden Ölpumpe, einer Glas- und einer Metalldiffusionspumpe (mit vorgeschalteter, in flüssige Luft eingetauchter *Hg*-Dampffalle *F*) erlaubte die Glasapparatur weitgehend zu evakuieren. Der Druck etwaiger Gasreste wurde durch ein MACLEODsches Manometer *Mc* festgestellt. Zur Bestimmung der

[1]) SCHLEIERMACHER, Wied. Ann. **26**, 287. 1886. [2]) Vgl. SOPHUS WEBER, Ann. Physik **54**, 165 bis 169. 1917.

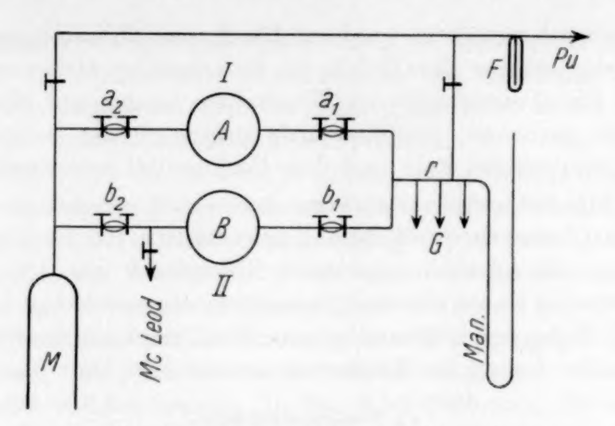


Fig. 1. Schema der gesamten Versuchsanordnung.

Temperatur des Hitzdrahtes diente eine WHEATSTONEsche Brückenanordnung, zur Bestimmung der Spannung an dessen Enden ein Kompensationsapparat. Die Temperatur des äusseren Temperaturbades wurde mittels eines Platinwiderstandsthermometers verfolgt.

b) Das Messgefäss.

Als Messgefäss (Fig. 2) wurde ein etwa 25 cm langes Glasrohr von 5 cm Durchmesser verwendet, in dem der Hitzdraht *Hi* in einem festen Drahtgestell *D* axial ausgespannt war. Zur Elimination des Widerstandes der Zuführungsdrähte wurden in der üblichen Weise drei Zuführungsdrähte angebracht (vgl. Fig. 3). Die Zuleitungsrohre, durch welche die Drähte geführt waren (der Übersicht halber sind nur zwei gezeichnet), wurden mit Badflüssigkeit gefüllt, so dass schon in wenigen Minuten ein Temperaturausgleich bis auf 0·01° erzielt werden konnte. Das Drahtgestell bestand aus 1 mm starkem Kupferdraht, der durch Glasrohre versteift war und an dessen Enden sich mit Lötzinn gefüllte angeschweisste Kupfernäpfchen *N* befanden, in die dann die Zu-

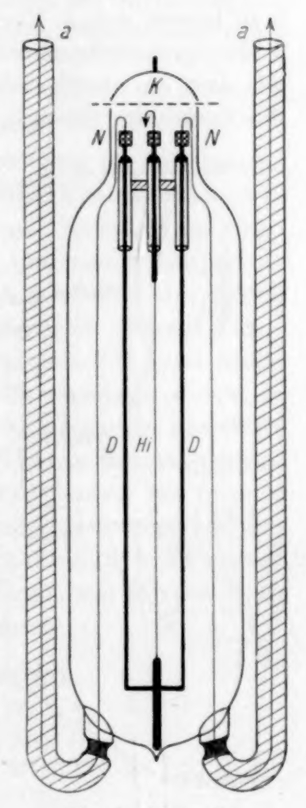


Fig. 2. Messgefäss.

leitungen weich eingelötet wurden. Die Kappe K konnte nach einer Öffnung des Gefässes ohne Gefahr für die Lötstellen wieder angeblasen werden. Ein Auswechseln des Hitzdrahtes konnte auf diese Weise einfach so geschehen, dass man nach Absprengen der Gefässkappe K die Lötverbindungen löste und das Drahtgestell herauszog.

Als Hitzdraht wurde nach Vorversuchen mit schwach platiniertem Platin und schwach oxydiertem Kupferdrähten für die endgültigen Messungen ein schwach oxydierter Nickeldraht mit 1% Mangangehalt (von der Firma Heraeus) verwendet, der eine Länge von 18 cm und eine Dicke von 0·02 mm besass. Der Temperaturkoeffizient des Widerstandes betrug bei Zimmertemperatur $4{\cdot}26 \cdot 10^{-3}$ pro Grad.

c) Temperaturbäder.

Die Messungen bei 0° wurden im Eisbad und bei tieferen in dem bereits von A. Eucken und L. D'Or[1]) und E. u. P.[2]) benutzten Tieftemperaturthermostaten vorgenommen. Als Badflüssigkeit diente, wie dort, ein niedrigsiedender Petroläther, der ohne zu erstarren, mit durchgeleiteter flüssiger Luft bis auf etwa 130° abs. heruntergekühlt werden konnte. Die Menge der mit einem Metallmantelvakuumheber zugeleiteten flüssigen Luft, wurde durch eine Heizung reguliert, welche die flüssige Luft im Vorratsgefäss zum Verdampfen brachte. Durch ein Überströmventil wurden Druckunregelmässigkeiten soweit ausgeglichen, dass die Badtemperatur bis auf 0·01° konstant gehalten werden konnte.

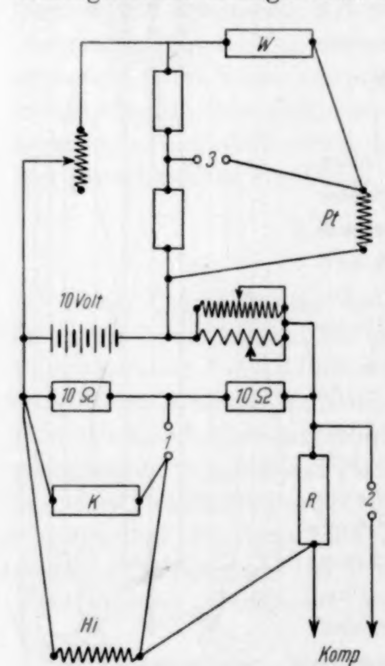


Fig. 3. Schaltungsschema.

d) Elektrische Anordnung.

Die elektrische Anordnung (Fig. 3) zur Bestimmung des Hitzdrahtwiderstandes bestand aus einer Wheatstoneschen Brücke, deren einer Zweig aus zwei Festwiderständen zu je 10 Ω gebildet wurde. In dem anderen Zweig

[1]) A. Eucken und L. D'Or, Nachr. Götting. Ges. 3, Nr. 17. [2]) Eucken und Parts, loc. cit.

lag einerseits ein Präzisionsstöpselrheostat R, andererseits der Hitzdraht Hi. Die Widerstandsänderungen, die der Messdraht bei jeder zugegebenen Gaspipette erfuhr, wurden durch einen diesem parallel geschalteten Kurbelrheostaten K kompensiert. Es wurde auf diese Weise erreicht, dass die an dem Hitzdraht und am Stöpselrheostaten angelegte Spannung gleich und konstant gehalten werden konnte. Besondere Sonden[1]) zur Spannungsmessung wurden vermieden, indem die Spannung am Rheostaten R mit einem Kompensationsapparat eingestellt und während der Messung auf Konstanz geprüft wurde; als Nullinstrument fand ein DIESSELHORSTsches Spiegelgalvanometer Verwendung, das jederzeit aus dem Brückenkreis 1 in den Kreis 2 umgeschaltet werden konnte. In den 3 bis 5 Minuten, die zum Einstellen der Temperatur des Hitzdrahtes nötig waren, konnte die Temperatur des Bades durch ein weiteres Umschalten des Galvanometers in dem Kreis 3 mit Hilfe des bereits erwähnten Platinwiderstandsthermometers Pt einreguliert werden.

e) Ausführung der Messungen.

Die Glasapparatur wurde zunächst auf 10^{-6} mm Hg ausgepumpt und dabei das Messgefäss vor jeder grösseren Messreihe mit einer elektrischen Heizsonne auf etwa 50° bis 100° erwärmt. Nachdem das Messgefäss gasgefüllt in das Kältebad gebracht war und dessen Temperatur angenommen hatte, wurde der Hitzdraht nach erneuter Evakuierung auf eine bestimmte Anfangstemperatur T_0 aufgeheizt. Darauf wurde das eine der beiden Gase (I) aus seinem Vorratsgefäss G unter einem Druck P_I, der am Quecksilbermanometer *Man* abgelesen wurde, in eine der Gaspipetten z. B. a_1 eingefüllt. Nach Abpumpen des Gases aus dem Röhrensystem erfolgte in gleicher Weise die Füllung der anderen Pipette b_1 mit dem Gase II. Durch Entspannen der Gase in die Kolben A und B und weiter in das Messgefäss erniedrigte sich der am Manometer abgelesene Druck etwa im Verhältnis 10^{-6}. Es wurden bei einer bestimmten Badtemperatur des Messgefässes je zwei Messreihen nach folgendem Schema zusammengefasst:

	Gasfüllung				
Pipettenzahl	1	2	3	4	5
Erste Messungsreihe	I	II	I	II	I
Zweite Messungsreihe	II	I	II	I	II

[1]) Vgl. SOPHUS WEBER, Ann. Physik 54, 344. 1917.

Bei der ersten Messungsreihe wurde also die erste Gaspipette dem Pipettensystem *I* entnommen, die zweite dem Pipettensystem *II* usw. Analog wurde bei der zweiten Messungsreihe mit dem Pipettensystem *II* begonnen. Die Summe der Wärmeleiteffekte je zweier aufeinanderfolgenden Pipetten musste bei beiden Messungen gleich sein. Nach Möglichkeit wurden, wie erwähnt, die Relativdrucke der beiden Gase am *Hg*-Manometer so eingestellt, dass auch die einzelnen Pipetten beider Messreihen gleiche Temperaturerniedrigungen gegenüber der in beiden Messreihen gleich eingestellten Ausgangstemperatur T_0 gaben.

Bei diesem Verfahren war es nicht erforderlich für die einzelnen Messungen die Grössen $\Delta \dot{q}_{I}$ bzw. $\Delta \dot{q}_{II}$ zu berechnen, auch wenn die Temperaturerniedrigungen nicht genau gleich waren, vielmehr konnte bei gleicher Ausgangstemperatur und ungefähr gleichen Temperaturdifferenzen der Einzelmessungen in Gleichung (3a) an Stelle des Verhältnisses $\frac{\Delta \dot{q}_{I}}{\Delta \dot{q}_{II}}$ ohne weiteres das Verhältnis $\frac{\Delta K_{I}}{\Delta K_{II}}$ benutzt werden, wenn ΔK die Änderung des dem Messdraht parallel geschalteten Widerstandes bedeutet.

Die Berechtigung zu dieser vereinfachten Berechnungsweise, die sich für die rasche Durchführung der Einzelversuche als sehr nützlich erwies, ergibt sich auf Grund folgender Überlegung: Bedeuten ϑ_1 und ϑ_2 die Temperaturdifferenzen des Heizdrahtes gegenüber dem äusseren Bade bei zwei Einstellungen, zwischen denen in das Messgefäss eine Pipettenfüllung eingelassen wurde, so gilt offenbar

$$\Delta \dot{q} = \dot{Q}\left(\frac{1}{\vartheta_2} - \frac{1}{\vartheta_1}\right) = \dot{Q}\left(\frac{\vartheta_1 - \vartheta_2}{\vartheta_1 \cdot \vartheta_2}\right).$$

Da nun ϑ der Widerstandsänderung ΔW proportional ist, folgt unmittelbar (mit dem Proportionalitätsfaktor α')

$$\Delta \dot{q} = \dot{Q}\,\frac{\Delta_1 W - \Delta_2 W}{\alpha' \Delta_1 W \cdot \Delta_2 W} = \dot{Q}\,\frac{W_1 - W_2}{\alpha' \Delta_1 W \cdot \Delta_2 W}.$$

Führt man nunmehr die beiden Messwiderstände R und K mittels der Beziehung

$$W_1 - W_2 = \frac{R^2 (K_2 - K_1)}{(K_2 - R)(K_1 - R)} \quad \text{und} \quad \Delta_1 W = \frac{R^2 (K_B - K_1)}{(K_B - R)(K_1 - R)} \quad \text{usw.}$$

ein, wenn K_B die Einstellung des Parallelwiderstandes für die Badtemperatur bedeutet, so resultiert

$$\Delta \dot{q} = \frac{\dot{Q}(K_2 - K_1)(K_B - R)^2}{\alpha' R^2 (K_B - K_1)(K_B - K_2)}.$$

Da nun K_1 und K_2 in der Regel erheblich kleiner waren als K_B, so dass geringe Unterschiede dieser Grössen nur wenig ins Gewicht fallen, folgt in der Tat mit $K_2 - K_1 = \Delta K$

$$\frac{\Delta \dot{q}_{I}}{\Delta \dot{q}_{II}} \simeq \frac{\Delta K_{I}}{\Delta K_{II}}.$$

Selbstverständlich würde es keinerlei Schwierigkeiten bereiten, diesen Ausdruck durch den Korrektionsfaktor

$$\frac{(K_B - K_1)_{\mathrm{II}}\,(K_B - K_2)_{\mathrm{II}}}{(K_B - K_1)_{\mathrm{I}}\,(K_B - K_2)_{\mathrm{I}}}$$

zu ergänzen, falls bei zwei korrespondierenden in Tabelle 1 untereinanderstehenden Messungen K_1 und K_2 nicht hinreichend genau gleich ausgefallen waren, doch lässt sich leicht übersehen, dass der hierdurch begangene Fehler sich bei der Bildung des Mittelwertes sämtlicher Messungen für das Verhältnis $\frac{\Delta \dot{q}_{\mathrm{I}}}{\Delta \dot{q}_{\mathrm{II}}}$ wieder heraushebt, da er bei zwei aufeinanderfolgenden Messungen im entgegengesetzten Sinne wirkt.

Schliesslich bedarf die genaue Ermittelung des Molzahlenverhältnisses $\frac{n_{\mathrm{I}}}{n_{\mathrm{II}}}$ noch einer kurzen Erörterung. Zunächst gilt $\frac{n_{\mathrm{I}}}{n_{\mathrm{II}}} = \frac{p_{\mathrm{I}} v_{\mathrm{I}}}{p_{\mathrm{II}} v_{\mathrm{II}}}$, wobei v_1 und v_2 die Volumina der Pipetten a_2 und b_2 bedeuten (vgl. Fig. 1). Das Druckverhältnis $\frac{p_{\mathrm{I}}}{p_{\mathrm{II}}}$ wurde nicht direkt gemessen, sondern ergab sich indirekt aus den am Manometer (*Man*) abgelesenen Drucken p_M und den Volumverhältnissen beider Pipettensysteme. Praktisch wurde hierbei so vorgegangen, dass wir

$$\frac{n_{\mathrm{I}}}{n_{\mathrm{II}}} = \frac{p_{M_{\mathrm{I}}}}{p_{M_{\mathrm{II}}}} \cdot f$$

setzten und die als Pipettenfaktor bezeichnete Grösse f empirisch bestimmten, indem wir bei 0° durch Versuche mit ein und demselben Gase (in der Regel N_2) in beiden Pipettensystemen ausprobierten, bei welchen Drucken $p_{M_{\mathrm{I}}}$ und $p_{M_{\mathrm{II}}}$ das Verhältnis $\frac{n_{\mathrm{I}}}{n_{\mathrm{II}}}$ bzw. $\frac{\dot{q}_{\mathrm{I}}}{\dot{q}_{\mathrm{II}}}$ den Wert 1 lieferte. Derartige Eichversuche zur Bestimmung von f wurden regelmässig vor und nach jeder eigentlichen Messungsserie ausgeführt. Die Schwankungen der so ermittelten f-Werte betrugen nur wenige Promille[1]).

---

[1]) Von vornherein war bei der Bestimmung des Molzahlenverhältnisses $\frac{n_{\mathrm{I}}}{n_{\mathrm{II}}}$ damit zu rechnen, dass von den aus den Pipetten in das Messgefäss eingelassenen Gasmengen ein gewisser Bruchteil durch die Gefässwand usw. adsorbiert würden. Deshalb war es erforderlich, wenigstens bei der tiefsten Messtemperatur durch einige besondere Versuche die Grösse dieses Effektes zu ermitteln. Dies geschah in der Weise, dass wir an das Messgefäss (V_M) ein mit Glasröhren gefülltes kleineres Gefäss (V_{Gl}) durch ein mit einem Hahn versehenes Verbindungsrohr anschlossen (das Volumenverhältnis beider Gefässe betrug 0·33, das Oberflächenverhältnis 3·6). Beide Gefässe wurden zunächst evakuiert, dann wurde bei geschlossenem Hahn eine gewisse Gasmenge (n_M) in das Messgefäss eingelassen und die Abkühlung des Hitzdrahtes bzw. die Änderung von K gemessen. Nunmehr wurde der Hahn geöffnet und soviel Gas (n_{Gl}) zugelassen, bis wieder der gleiche K-Wert erreicht wurde.

3. Ergebnisse.

a) Dampfdrucke.

Um festzustellen, bis zu wie tiefen Temperaturen Äthan und Äthylen einer Messung überhaupt zugänglich sind[1]), wurden die Dampfdrucke bei der Temperatur der flüssigen Luft mit einem Mac-Leodschen Manometer auf 5 % genau bestimmt. Die Temperatur der flüssigen Luft wurde mit einem Sauerstoffdampfdruckthermometer gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Dampfdrucke des Äthans und Äthylen.

Gase	T^0 abs.	mm *Hg*
Äthan	82	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$
	90	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$
Äthylen	81	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$
	89	$3{\cdot}5 \cdot 10^{-2}$

Da die zugegebenen Gaspipetten einen Druck von 10^{-3} bis 10^{-2} mm *Hg* im Messgefäss erzeugten, war die Methode prinzipiell bis 100° abs. herunter anwendbar, doch zogen wir es vor, uns auf Messungen bei etwas höheren Temperaturen zu beschränken, da die für die Erzielung genauerer Ergebnisse unbedingt erforderliche Konstanthaltung der Temperatur des äusseren Bades in erster Linie wegen der zunehmenden Zähigkeit der Badflüssigkeit um so schwieriger wurde, je weiter man mit der Temperatur herabging.

b) Protokoll einer Einzelserie.

Ein typisches Beispiel für eine in der vorstehend geschilderten Weise ausgeführten Messreihe gibt Tabelle 2 wieder.

Die Spannung am Hitzdraht betrug $V = 0{\cdot}080$ Volt, der Widerstand des Stöpselrheostaten $R = 44{\cdot}00$ Ohm.

In dem Pipettensystem I befand sich Äthylen, in dem Pipettensystem II Äthan.

Druckverhältnis am *Hg*-Manometer: $\frac{P_{M_I}}{P_{M_{II}}} = \frac{140 \text{ mm}}{250 \text{ mm}} = 0{\cdot}560.$

Es ergab sich, dass das Verhältnis $\frac{n_M + n_{Gl}}{n_M}$ selbst bei der tiefsten Messtemperatur dem Volumenverhältnis $\frac{V_M + V_{Gl}}{V_M}$ innerhalb der Messfehler gleich war, woraus hervorgeht, dass eine Störung durch Adsorption der Versuchsgase an den Glaswänden nicht in merklichem Umfange vorhanden war.

[1]) Das verwendete Äthan und Äthylen entstammte dem gleichen Vorrat, den E. u. P. in ihrer Arbeit benutzt hatten.

Tabelle 2. Beispiel einer einzelnen Messreihe (Badtemperatur 0° C).

Pipettensystem	Anfangs-einstellung	I	II	I	II	I
Zeit	12⁵⁵	1⁰⁰	1⁰²	1⁰⁴	1⁰⁶	1⁰⁸
Kurbelrheostat K	530·4	623·8	709·2	780·0	845·5	901·3
Widerstandsdifferenz $\varDelta K$	—	93·4	85·4	70·8	65·5	55·8
Übertemperatur des Drahtes T	14·99°	11·76°	9·50°	8·02°	6·89°	6·06°
Pipettensystem	Anfangs-einstellung	II	I	II	I	II
Zeit	1¹⁵	1¹⁸	1²⁰	1²²	1²⁴	1²⁶
Kurbelrheostat K	529·9	626·9	708·5	782·6	845·3	903·0
Widerstandsdifferenz $\varDelta K$	—	97·0	81·6	74·1	62·7	57·7
Übertemperatur des Drahtes T	15·20°	11·70°	9·52°	7·97°	6·89°	6·04°
$\frac{\varDelta K_{I}}{\varDelta K_{II}}$ bzw. $\frac{\varDelta K_{II}}{\varDelta K_{I}}$	—	1·039	1·046	1·046	1·040	1·034

Mittel: 1·041 ± 0·5 %.

Pipettenfaktor: $f = 2{\cdot}28$.

Nach Gleichung (3b) berechnet sich nunmehr für das Verhältnis der Molwärme des Äthans und des Äthylens nach Einführung der unmittelbaren Messgrössen

$$\frac{C_{v_{II}}}{C_{v_{I}}} = \frac{K_{II}}{K_{I}} \cdot \frac{P_{M_{I}}}{P_{M_{II}}} \cdot f \cdot \sqrt{\frac{M_{I}}{M_{II}}}$$

$$\frac{C_{v_{II}}}{C_{v_{I}}} = \frac{1}{1{\cdot}041} \cdot 0{\cdot}560 \cdot 2{\cdot}28 \cdot 1{\cdot}034 = 1{\cdot}267.$$

Da $C_{v_{I}}$ bei der mittleren Versuchstemperatur (280° abs.) nach E. u. P. 8·00 cal beträgt, erhält man für Äthan $C_{v_{II}} = 10{\cdot}13$, während E. u. P. bei dieser Temperatur $C_v = 10{\cdot}15$ cal fanden[1]).

c) Zusammenstellung der unmittelbaren Messergebnisse.

Die von uns aus den Messungen erhaltenen Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle 3 wiedergegeben und den Werten von E. u. P. gegenübergestellt, soweit von der letztgenannten Arbeit Ergebnisse bei tiefen Temperaturen vorliegen. Da, wie ersichtlich, unsere Werte in durchaus befriedigender Übereinstimmung mit den von E. u. P. unmittelbar gewonnenen Ergebnissen stehen, darf man schliessen,

[1]) Soweit die Mitteltemperaturen unserer Versuche nicht mit denen von E. u. P. übereinstimmten, wurden die Messpunkte der letztgenannten Autoren interpoliert.

dass das benutzte Relativverfahren, insbesondere Gleichung (3a) gerechtfertigt ist, dass damit auch die Elimination des Akkomodationskoeffizienten und dass die unterhalb von 195° gewonnenen Werte als zuverlässig gelten dürfen. Freilich liegen für dieses Gebiet für Äthylen keine direkten Messungen mehr vor, da aber in diesem Falle der Temperaturverlauf der Molwärme nur von der Schwingungswärme abhängt und letztere aus den mittels optischer Messungen gut bestimmten ν-Werten der Normalschwingungen genau festgelegt ist, war in diesem Falle eine Extrapolation der bei hohen Temperaturen erhaltenen Kurve auf tiefe Temperaturen ohne weiteres möglich.

Tabelle 3. Molwärme des Äthylens und des Äthans.

T^0 abs.	Äthylen (E. u. P.)	Äthan					
		Ergebnisse d. einzelnen Serienwerte	Fehler (%)	Mittelwerte	Fehler (%)	E. u. P. Werte	berechnet für freie Drehbarkeit
280	8·00	10·13 10·15	0·7 1·0	10·14	0·6	10·15	10·16
245	7·27	8·96 9·22	1·0 1·0	9·09	0·7	9·16	9·18
196	6·50	8·20 8·07	1·2 0·5	8·12	0·7	8·10	8·03
160	6·18	7·46	0·5	7·46	0·5	—	7·38
143	6·05	7·23 7·41	1·1 1·1	7·32	0·8	—	7·14

d) Schlussfolgerungen.

Bereits von Ebert[1]) und E. u. P. (loc. cit.) wurde darauf hingewiesen, dass die beiden CH_3-Gruppen des Äthans möglicherweise nicht völlig frei gegeneinander rotieren, sondern ein Beispiel für einen sogenannten „gehemmten" eindimensionalen Rotator bilden. Der Temperaturverlauf der Molwärme eines solchen wurde nun kürzlich von E. Teller und K. Weigert[2]) für verschiedene Grade der Hemmung quantentheoretisch exakt berechnet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Fig. 4 wiedergegeben; als Ordinate ist dort $\frac{2C_R}{R}$ (C_R = Molwärme des Rotators) gegen die absolute Temperatur aufgetragen.

[1]) Ebert, Leipziger Vorträge **1929**, 75. [2]) E. Teller und K. Weigert, Nachr. Götting. Ges. **1933**, 218.

Der Parameter A der verschiedenen Kurven stellt eine Abkürzung des Ausdruckes $\frac{a \cdot 8\pi^2 I_{\text{red}}}{h^2}$ dar, wo a die Tiefe der Potentialmulde bedeutet, die somit ein Mass für die potentielle Energie in den beiden Lagen angibt, in denen sich die Wasserstoffatome der beiden CH_3-Gruppen gegenüberstehen, bzw. bei denen sie um 60° gegeneinander verdreht sind. Z. B. ist für $A = 0{\cdot}8$ die Energiedifferenz 420 cal. Wie man schon aus dem Verlauf der Kurven ersieht, steigt $\frac{2C_R}{R}$ mit sinkender Temperatur unter allen Umständen zunächst an, indem der klassische für die freie Rotation gültige Wert $\frac{2C_R}{R} = 1$ überschritten wird, doch ist die Art des Anstieges je nach dem Grade der Hemmung

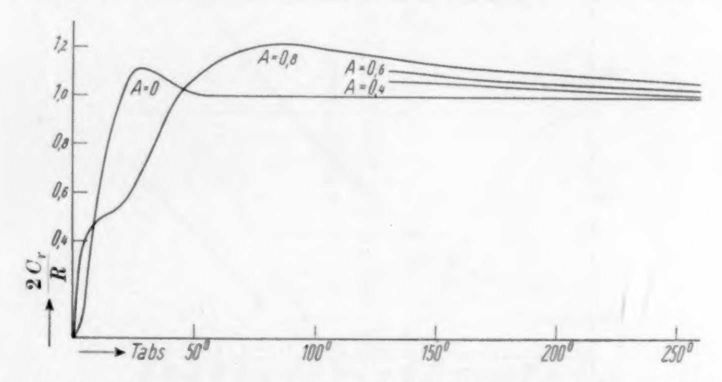


Fig. 4. Theoretischer Temperaturverlauf der Molwärme eines gehemmten Rotators für verschiedene Hemmungsgrade.

verschieden. Dann durchläuft $\frac{2C_R}{R}$ ein Maximum, um schliesslich dem Werte Null zuzustreben. Eine Abschätzung, welche der Kurven der Fig. 4 speziell bei Äthan zu verwenden ist, gestattet Fig. 5, auf welcher die erhaltenen Messergebnisse (Mittelwerte) eingezeichnet sind (der Durchmesser der Kreise gibt die mittlere Fehlergrenze an). Die Extrapolation der Äthylenkurve aus den bekannten Schwingungsfrequenzen wird durch den punktierten Teil der unteren Kurve wiedergegeben. Von den oberen für das Äthan gültigen Kurven gilt die gestrichelte für völlig freie Drehbarkeit der beiden CH_3-Gruppen, während die ausgezogene Kurve, die sich den Messungen am besten anpasst, unter der Annahme einer gehemmten Rotation und zwar mit dem Parameter $A = 0{\cdot}6$ berechnet wurde.

Bemerkenswert ist, dass die Anpassung nicht nur für unsere neuen Messungen in recht befriedigender Weise gelingt, sondern dass sich auch die bei den tieferen Temperaturen von E. u. P. erhaltenen Werte, die bereits merklich über der für freie Drehbarkeit gültigen Kurve liegen, sich recht gut einfügen.

Aus dem Wert $A = 0{\cdot}6$ berechnet sich die Differenz der potentiellen Energie für die beiden Lagen, in denen sich die Wasserstoffatome der beiden CH_3-Gruppen gegenüberstehen, bzw. in denen sie um 60° verdreht sind zu 315 cal ± 20 % [1]).

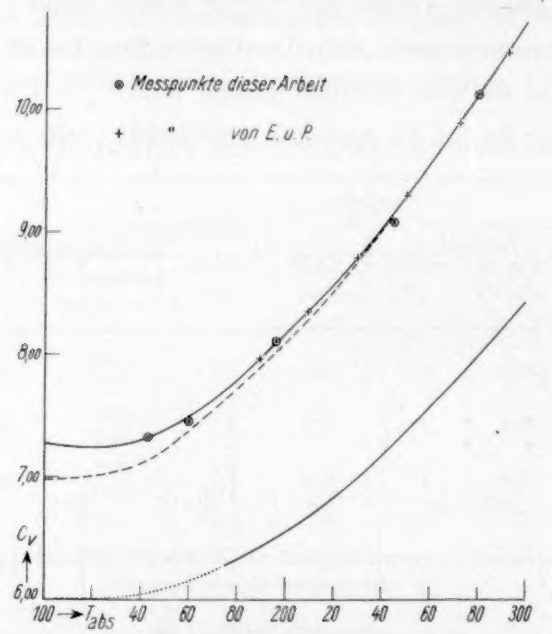


Fig. 5. Molwärme C_v des Äthans (obere Kurve) und Äthylens (untere Kurve).

Die Gestalt der entsprechenden Potentialmulde sowie die Lage der beiden ersten Energieniveaus wird durch Fig. 6 wiedergegeben. Die erste Energiestufe, d. h. die als ausgezogene Kurve dargestellte Nullpunktschwingung, füllt die Potentialmulde schon fast zur Hälfte (die Aufspaltung eines jeden Energiewertes in drei weitere Komponenten ist hier nicht berücksichtigt worden), während die zweite schon beträchtlich

[1]) H. Eyring (J. Am. chem. Soc. **54**, 3191. 1932) schätzte die Potentialdifferenz zu 350 cal, was mit dem ermittelten Wert recht gut übereinstimmt.

darüber liegt und nur wenig aufspaltet. Die gestrichelten Geraden geben die Energieterme des ungehemmten Rotators wieder. Um die höheren Energieniveaus zu besetzen, muss man zu recht hohen Temperaturen übergehen. Tabelle 4 soll dies veranschaulichen, indem sie den Prozentsatz der Moleküle $\frac{100 N_m}{N}$ angibt, die mit m-Quanten rotieren. Wir sehen z. B., dass die CH_3-Gruppen selbst bei Zimmertemperatur bei der Hälfte der Molekeln Drillungsschwingungen mit der Nullpunktsenergie ausführen, während sie bei dem weitaus grösseren Teil der übrigbleibenden Molekeln nur mit einem Energiequant rotieren.

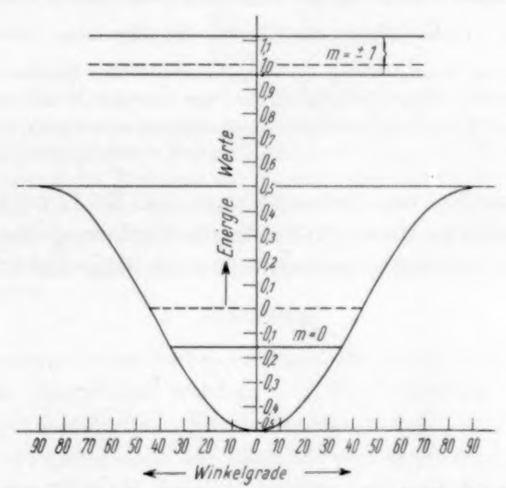


Fig. 6. Potentialmulde und Energieniveaus der CH_3-Radikale im Äthan.

Tabelle 4. Prozentuale Verteilung der Molekeln auf die Energiezustände.

Quanten-zahl	T abs. 140°	200°	280°
0	65	54	50
1	34	42	45
2	1	4	5

e) Relativmessungen zwischen N_2 und Äthan.

Obgleich die in dieser Arbeit gestellte experimentelle Aufgabe durch die in Tabelle 3 angegebenen $C_{v_{II}}$-Werte des Äthans als gelöst betrachtet werden konnte, war es vom gaskinetischen Standpunkt nicht ohne Interesse zu prüfen, ob und wie weit Gleichung (3a) auch für einen Vergleich anderer Gase als Äthan und Äthylen geeignet ist. Es standen uns für diesen Zweck die bereits oben erwähnten Eichmessungen zur Ermittlung des Pipettenfaktors f zur Verfügung, welche mit N_2

ausgeführt waren. Da in diesem Falle nicht nach dem früher angegebenen Schema gearbeitet worden war, bedurfte es einer etwas anderen Art der Auswertung, auf die hier nicht näher eingegangen werden möge. Aus einer grösseren Anzahl von Messungen erhielten wir bei 0° C

$$\frac{\Delta \dot{q}_{I}}{\Delta \dot{q}_{II}} = 2{\cdot}014$$

bezogen auf $\frac{n_I}{n_{II}} = 1{\cdot}00$, wobei sich der Index I auf Stickstoff, II auf Äthan bezieht. Mit $C_{v_I} = 4{\cdot}97$ cal und $\frac{\overline{w}}{\overline{\overline{w}}} = 1{\cdot}034$ folgt nach Gleichung (3b)

$$C_{v_{II}} = 4{\cdot}97 \cdot 2{\cdot}014 \cdot 1{\cdot}034 = 10{\cdot}34 \text{ cal.}$$

Der Wert liegt nur um etwa 2% höher als der auf Äthylen bezogene. Die Geringfügigkeit dieses Fehlers legt die Vermutung nahe, dass es vielleicht zutreffend ist, Gleichung (3) durchweg ohne das Glied $\frac{R}{2}$ zu verwenden. Doch bedarf dieses Ergebnis noch einer Nachprüfung, wobei insbesondere der Einfluss des Akkomodationskoeffizienten im Auge zu behalten ist, den wir durch die von uns benutzte Art der Berechnung nach Möglichkeit auszuschalten versuchten.

Den Herren Dr.-Ing. Lothar Meyer und Dr. Ludwig Bewilogua danken wir auch an dieser Stelle für die Förderung der Arbeit durch mancherlei detailliertere experimentelle Ratschläge und Hilfeleistungen.

Der Einfluss von Substituenten auf die Aktivierungswärme einer einfachen Additionsreaktion.

Von

Eduard Hertel und Jutta Dressel.

(Aus der physikalisch-chemischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Bonn.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 8. 33.)

Der Verlauf der Wanderung einer Methylgruppe des Trinitroanisols und seiner Derivate zur Dimethylaminogruppe des Dimethylanilins und seiner Substitutionsprodukte wird bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Es wird nach Invarianten zur Charakterisierung des Einflusses der Substituenten auf die Geschwindigkeit der Reaktion gesucht. Unter der Annahme, dass die Aktionskonstante invariant gegenüber der Temperatur und den Substituenten ist, erweist sich die Aktivierungswärme als eine additive Eigenschaft, die geeignet ist, die Wirkungsweise der Substituenten zu charakterisieren.

Einleitung.

Es ist bekannt, dass Substituenten, die in den Kern aromatischer Verbindungen eingeführt werden, die Eigenschaften dieser Körper weitgehend mitbestimmen. Ältere Untersuchungen (Ostwald, Bredig u. a.) haben erwiesen, dass die Basizität der aromatischen Amine und die Acidität der Phenole durch Substituenten beeinflusst werden. Die Chemie der Farbstoffe lehrt, dass Substituenten das Absorptionsspektrum der Chromophore verschieben, dass sie „auxochrom“ wirken. Vor kurzem haben Hertel und Römer[1]) zeigen können, dass Substituenten den strukturellen Feinbau der Kristallgitter aromatischer Körper ausschlaggebend bestimmen. In der folgenden Studie soll nun der Versuch gemacht werden, den Einfluss von Substituenten durch zahlenmässig angebbare und vergleichbare Grössen zu erfassen, die geeignet sind, die Substituenten zu charakterisieren.

Das gelang auf folgende Weise: Die zu charakterisierenden Substituenten wurden in eine aromatische Verbindung eingeführt, die eine reaktionsfähige Gruppe enthält, und die Substitutionsprodukte einer sehr einfachen Reaktion unterworfen, deren Verlauf einem ein-

---

[1]) E. Hertel und G. H. Römer, Z. physikal. Ch. (B) **22**, 267. 1933.

fachen kinetischen Gesetz folgt und experimentell leicht verfolgt werden kann. Für die Reaktionen wurden dann Invarianten (Aktivierungswärme und Aktionskonstante) ermittelt und diese Invarianten zur Charakterisierung der Substituenten benutzt.

Unseren Versuchen legten wir einerseits die Aufnahme einer dritten Methylgruppe seitens der Dimethylamidogruppe des Dimethylanilins und seiner para-Substitutionsprodukte zugrunde, andererseits die Abgabe der Methylgruppe aus der Methoxygruppe des Trinitroanisols und seiner Substitutionsprodukte. Die von uns studierten Reaktionen verlaufen alle nach dem Schema:

$$X\langle\quad\rangle N\langle{}^{CH_3}_{CH_3} + CH_3O\langle\overset{O_2N}{\quad}\underset{O_2N\ \ Y}{}\rangle NO_2 \longrightarrow \left[X\langle\quad\rangle N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right]\left[O\langle\overset{O_2N}{\quad}\underset{O_2N\ \ Y}{}\rangle NO_2\right].$$

Hierin bedeuten X die Substituenten Br, H, CH_3, OCH_3, OC_2H_5 und Y die Substituenten H und CH_3.

Für die Wahl der genannten Reaktionsgruppe sprachen folgende Gründe:

1. Alle Reaktionen der Gruppe verlaufen ohne Nebenreaktionen und praktisch bis zum Ende nach der angegebenen Formel.

2. Es handelt sich um eine reine Additionsreaktion, so dass die Komplikationen vermieden werden, die doppelte Umsatzreaktionen naturgemäss mit sich bringen müssen.

3. Die eigentliche Reaktion vollzieht sich immer zwischen den gleichen Gruppen, der $N(CH_3)_2$-Gruppe und der OCH_3-Gruppe, die ihrerseits in allen Fällen einfach an ein Ringkohlenstoffatom gebunden sind.

4. Bei Einführung der Substituenten in die para-Stellung des Dimethylanilins ist keine „sterische Hinderung" zu befürchten.

5. Die Kinetik der Reaktion folgt streng dem einfachen bimolekularen Schema $-\frac{dc}{dt} = k\cdot(a-x)\cdot(b-x)$.

6. Die Reaktionen verlaufen mit gut messbarer Geschwindigkeit in Aceton, in dem alle Ausgangsstoffe und Endprodukte hinreichend löslich sind.

7. Da die Ausgangsstoffe Nichtelektrolyte sind, die Reaktionsprodukte dagegen Elektrolyte, kann der Verlauf der Reaktionen

durch Messen der elektrolytischen Leitfähigkeit bequem verfolgt werden.

8. Es gelingt, das Lösungsmittel, die Ausgangsstoffe und die für die Eichung erforderlichen Reaktionsprodukte auf präparativem Weg in analytischer Reinheit darzustellen.

Gang der Untersuchung und Auswertung der Versuchsergebnisse.

Von den Ausgangsstoffen wurden $^1/_5$ norm. Lösungen in Aceton bei 25° hergestellt, im Thermostaten auf Versuchstemperatur gebracht und in gleichen Volummengen paarweise zusammengegeben, so dass das Reaktionsgemisch bezüglich beider Komponenten zehntelnormal war. Das Reaktionsgemisch wurde im Thermostat auf konstanter Temperatur (±0·05°) gehalten. In das Reaktionsgemisch tauchten die an einem eingeschliffenen Stöpsel verschmolzenen Platinelektroden für die Widerstandsmessung und ein gläserner Rührer. Die Messung lieferte die Änderung der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Zeit. Die Auswertung der elektrischen Messungen für die Bestimmung der Konzentration geschah in folgender Weise. Auf präparativem Weg wurde das Reaktionsprodukt hergestellt, von diesem eine $^1/_{20}$ norm. Lösung angefertigt (25°) und ihre Leitfähigkeit bei 15°, 25°, 35° eventuell 45° ermittelt. Dann wurde diese Lösung bei 25° auf die Hälfte der Konzentration mit Aceton verdünnt und wieder wie vorher gemessen. So wurde etwa sechs- bis achtmal verfahren. Aus diesen Messungen ergab die graphische Darstellung die Kurve der Äquivalentleitfähigkeit des Salzes in Abhängigkeit von der Verdünnung. Bei Verwendung einer logarithmischen Abszisse ergeben sich praktisch gerade Linien, wodurch die Interpolation ausserordentlich erleichtert wurde (Fig. 1). Die Kurve der Äquivalentleitfähigkeit wurde umgezeichnet auf eine Kurve, die die Konzentration des Salzes als Funktion der Leitfähigkeit darstellt (Fig. 2). Mit Hilfe dieser Kurve konnte dann die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes von der Zeit ermittelt werden.

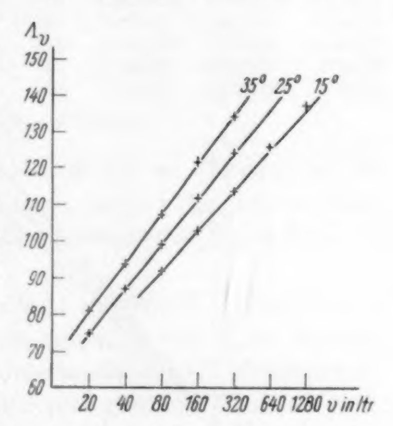


Fig. 1. Λ_v als Funktion von v für Trimethylaniliniumpikrat.

Da die Reaktion bimolekular verläuft und die Versuche immer mit gleichen Konzentrationen der Reaktionspartner angesetzt wurden, erfolgte die Auswertung nach der Beziehung

$$k = \frac{t \cdot a \cdot (a - x)}{x}.$$

Diese Gleichung wird von allen Versuchen befriedigend erfüllt und liefert die für die Reaktionen charakteristischen Werte für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k.

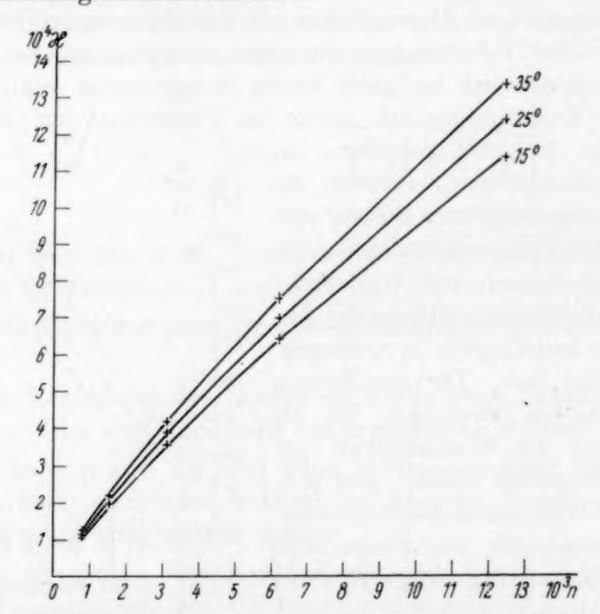


Fig. 2. $\varkappa$ als Funktion von c für Trimethylaniliniumpikrat.

Tabelle 1.

Substituent im „Anilin“	*Br*		*H*		CH_3		OCH_3	
Substituent im „Anisol“	*H*	CH_3	*H*	CH_3	*H*	CH_3	*H*	CH_3
$k_{15°}$	0·0036	0·00122	0·0158	0·00635	0·0426	0·0180	0·103	0·0504
$k_{25°}$	0·0100	0·00364	0·0424	0·0169	—	0·0458	—	0·114
$k_{35°}$	0·0250	0·01004	0·1080	0·0436	0·272	0·1140	0·644	0·264

Als experimenteller Beleg für die Bestimmung der k-Werte seien die Versuche mit der Reaktion Trinitroanisol + Dimethylanilin mitgeteilt.

Tabelle 2.

t	$\varkappa_{15}$	x_t	k_{15}	t	$\varkappa_{35}$	x_t	k_{35}
5	0·000098	0·00071	0·0158	4	0·000521	0·00402	0·105
10	0·000198	0·00158	0·0161	24	0·00200	0·0205	0·108
22	0·000377	0·003325	0·0157	29	0·00226	0·0239	0·108
25	0·000418	0·00374	0·0155	34	0·00247	0·0267	0·107
30	0·000490	0·00448	0·0157	47	0·00298	0·0338	0·108
35	0·000557	0·00524	0·0158	52	0·00313	0·0360	0·108
46	0·000696	0·00686	0·0160	58	0·00330	0·0385	0·108
			$k_{15^\circ} = 0{\cdot}0158$				$k_{35^\circ} = 0{\cdot}108$

Erster Versuch bei 25°. Zweiter Versuch bei 25°.

t	$\varkappa_{25}$	x	k_{25}	t	$\varkappa_{25}$	x	k_{25}
7	0·000357	0·00286	0·0421	8	0·000403	0·00329	0·0425
22	0·000902	0·00854	0·0424	10	0·000485	0·00404	0·0421
$28^1/_4$	0·00109	0·01065	0·0422	24	0·000971	0·00933	0·0429
34	0·00125	0·0126	0·0424	27	0·00106	0·0103	0·0426
47	0·00157	0·0167	0·0426	33	0·00123	0·0124	0·0429
55	0·00174	0·0190	0·0427	50	0·00166	0·0178	0·0433
72	0·00208	0·0236	0·0429	56	0·00179	0·0195	0·0433

Im Mittel ergibt sich $k_{25^\circ} = 0{\cdot}0425$.

Der Raumersparnis halber verzichten wir auf die Wiedergabe der Versuchsdaten für die anderen Reaktionen, da sich im wesentlichen überall das gleiche Bild — befriedigende Konstanz der Werte für k — ergibt. t in Stunden.

Wie die Versuche ergaben (Tabelle 1) werden die Werte für k in erheblichem Masse bestimmt durch die Substituenten in den Benzolkernen des Amins und des Anisols sowie durch die Temperatur. Zwar kann man bei gleicher Temperatur und gleichem Substituenten in einer Komponente die Substituenten in der anderen Komponente nach den erhaltenen k-Werten in eine Stufenfolge einordnen. Da aber die Temperaturabhängigkeit der k-Werte bei verschiedenen Substituenten verschieden ist, ist nicht sicher, ob die Reihenfolge bei allen Temperaturen und in allen Fällen die gleiche bleibt. Man muss also zur Charakterisierung der Wirkungsweise der Substituenten nach Invarianten suchen.

Für eine Reihe von Gasreaktionen sind thermodynamisch charakterisierende, weitgehend temperaturunabhängige Werte die Grössen A und B, die sich nach der Beziehung

$$\log k = -\frac{A}{T} + B,$$

der sogenannten Arrheniusschen Gleichung berechnen lassen. Die Grösse A steht bekanntlich in einfachem Zusammenhang mit der

Aktivierungswärme q, es ist $q = 4{\cdot}573 \cdot A$ cal. Die Grösse B stellt den Logarithmus der aus der Stosszahl sich ergebenden maximalen Geschwindigkeitskonstante k_m dar. $B = \log k_m$.

Nun ist es zwar nicht zulässig, die an gasförmigen Systemen durchgeführten Ableitungen ohne weiteres auf flüssige zu übertragen. Da aber Versuche von GRIMM, RUF und WOLFF[1]) an der unserer Reaktion nahe verwandten MENSCHUTKINschen Reaktion

$$N(CH_3)_3 + CH_3Br = N(CH_3)_4Br$$

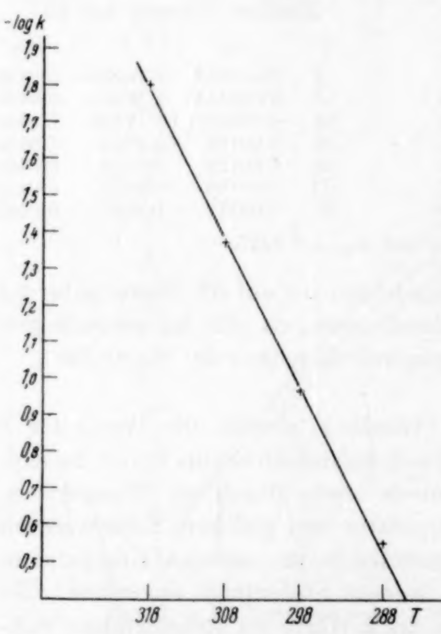


Fig. 3. log k der Reaktion Dimethylanilin + Trinitroanisol als Funktion von $\frac{1}{T}$.

sowie unsere eigenen Versuche gezeigt haben (Beispiel Fig. 3, Darstellung von $\log k$ als Funktion des reziproken Wertes von T für die Reaktion Dimethylanilin + Trinitroanisol), dass $\log k$ eine lineare Funktion des reziproken Wertes der Temperatur ist, können unsere Versuchsergebnisse in formaler Analogie zu den Gasreaktionen durch die Gleichung

$$\log k = -\frac{q}{4{\cdot}573} \cdot T + B$$

zur Darstellung gebracht werden. Ferner ist anzunehmen, dass den Grössen q und B eine analoge Bedeutung zukommt wie bei den Gasreaktionen. Der Einfachheit halber sprechen wir im folgenden von der Aktivierungswärme bei der Erwähnung unserer q-Werte.

Wir verfahren nun so, dass wir mit Hilfe der bei verschiedenen Temperaturen ermittelten k-Werte Gleichungssysteme aufstellen, aus denen A und B als Unbekannte ermittelt werden. Beispiel: Die Reaktion Trinitroanisol + Dimethyltoluidin $k_{15} = 0{\cdot}0426$, $k_{35} = 0{\cdot}272$, $\log k_{15} = -1{\cdot}361$, $\log k_{35} = -0{\cdot}565$, $A = 3620$, $B = 11{\cdot}2$. Rechnen wir in dieser Weise alle Versuche durch, so zeigt sich, dass alle Werte für B

[1]) GRIMM, RUF und WOLFF, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 301. 1931.

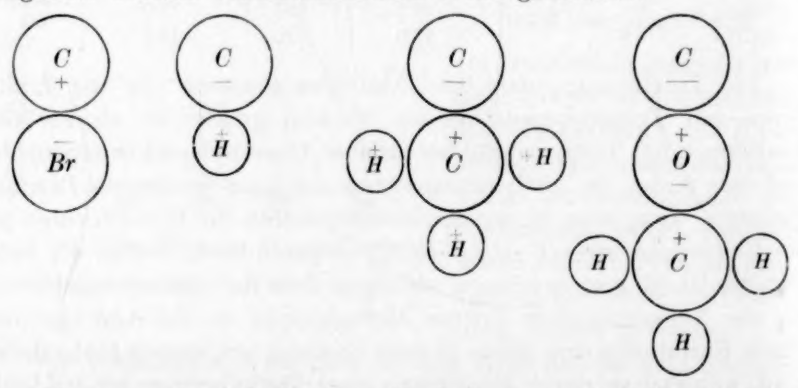
zwischen 10·9 und 11·5 gestreut liegen, ohne einen Gang in irgendeiner Hinsicht zu zeigen. Wir kommen deshalb zu der Annahme, dass B für alle Reaktionen ungefähr den gleichen Wert hat, also invariant sowohl gegenüber der Temperatur als auch gegenüber den Substituenten ist. Da die miteinander reagierenden Gruppen in allen Versuchen die gleichen sind, und die Substituenten räumlich sehr entfernt von den aktiven Gruppen stehen, scheint uns diese Annahme berechtigt zu sein, zumal B ein Mass für die maximale Geschwindigkeit bedeutet, die ihrerseits eine Funktion der Stosszahl ist. Es ist nicht anzunehmen, dass die Zahl der Zusammenstösse der aktiven Gruppen durch Variation der Substituenten erheblich geändert wird. Bildet man aus den erhaltenen Werten für B das Mittel, so erhält man $B_m = 11{\cdot}2$, mit diesem Wert rechnen wir nun allgemein. Dann ergibt sich die folgende Tabelle, in der ausser den Werten für q in kcal auch die Differenzen benachbarter Werte eingetragen sind.

Tabelle 3.

	Δq	Trinitrophenoläther	Δq	Trinitrokresoläther	Δq
p-Br-dimethylanilin	0·9	18·0	0·6	18·6	1·0
(p-H-) „	0·6	17·1	0·5	17·6	0·6
p-CH_3- „	0·5	16·5	0·5	17·0	0·5
p-OCH_3- „		16·0	0·5	16·5	

Die Tabelle zeigt, dass die „Aktivierungswärme" für die Reaktionen mit Trinitrokresoläther um 0·5 kcal grösser ist als für die Reaktionen mit Trinitroanisol bei gleicher Dimethylamidokomponente und dass ferner die Aktivierungswärme um ganz bestimmte Beträge abnimmt, wenn man in der Amidokomponente die Substituenten in der Reihenfolge $Br-H-CH_3-OCH_3$ variieren lässt. Gehen wir vom Dimethylanilin aus, so können wir sagen, dass die Aktivierungswärme für die Aufnahme einer dritten Methylgruppe in die Aminogruppe durch Einführung von Brom in para-Stellung um etwa 1 kcal erhöht wird, während sie durch Einführung einer Methylgruppe um 0·6 kcal, durch Einführung einer Methoxygruppe um 1·1 kcal erniedrigt wird, wobei es gleichgültig ist, ob die dritte Methylgruppe von dem Methyläther des Trinitrophenols oder des Trinitro-m-kresols geliefert wird. Besonders bemerkenswert ist, dass die Einführung der Methylgruppe in das Dimethylanilin die Aktivierungswärme erniedrigt, während die Einführung in Trinitroanisol die Aktivierungswärme erhöht.

Die Substituenten wirken in der gleichen Reihenfolge Aktivierungswärme vermindernd, wie sie die Basizität der Amine erhöhen. Zum Vergleich seien einige Werte hier angegeben, die einer Arbeit von H. GOLDSCHMIDT und MATHIESEN[1]) entnommen wurden. Hiernach sind die Werte für die Basizitätskonstante K_B in Wasser als Lösungsmittel für *p*-Toluidin $6{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$, Anilin $2{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$, *p*-Bromanilin $1{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$. Die Deutung ist wohl für beide Fälle die gleiche: Der para-Substituent wirkt induktiv über das Kohlenstoffskelett des Benzolkernes auf die Amidogruppe ein. Wir nehmen an, dass der Zustand in dem sich das zur Dimethylamidogruppe paraständige Ringkohlenstoffatom befindet, abhängt von dem Zustand des Atoms des Substituenten mit dem es verbunden ist. Durch Variation des Substituenten wird der Zustand des Kohlenstoffatoms geändert (Deformation), damit verbunden ist eine Änderung des Zustandes der ihm benachbarten Kohlenstoffatome usw. Auf dem Weg über das Ringkohlenstoffskelett pflanzt sich die deformierende Wirkung des Substituenten fort bis zur Dimethylamidogruppe. Hier wirkt sie sich so aus, dass die Aufnahmefähigkeit der Amidogruppe für Wasserstoffionen und Methylgruppen geändert wird. Die Beeinflussung des mit dem Substituenten verbundenen Kohlenstoffatoms kann in der durch folgendes Schema veranschaulichten Weise geschehen:



Man muss sich jedoch hüten, die Sache vom rein elektrostatischen Gesichtspunkt zu betrachten, da es sich durchweg um homöopolare Bindungen handelt, so dass im wesentlichen massgebend die Deformationen der Valenzelektronenbahnen sein müssen. Ganz verfehlt wäre es, Spekulationen an die Grösse der Dipolmomente der Substituenten

[1]) H. GOLDSCHMIDT und MATHIESEN, Z. physikal. Ch. **119**, 465. 1926.

anzuknüpfen, die hier auch nur insofern eine Rolle spielen können, als die Verschiebung der Ladungen deformierend auf die Elektronenbahnen wirken.

Es sei kurz darauf hingewiesen, dass die Substituenten in der gleichen Reihenfolge wohl auch hinsichtlich ihrer Auxochromwirkung anzuordnen sind.

Die Additivität der Aktivierungswärme.

Nach der klassischen Ableitung der Aktivierungswärme setzt sich diese additiv aus zwei Beträgen zusammen, die charakteristisch sind für die Aktivierungszustände der beiden Komponenten. Es wird angenommen, dass ein Molekül A nur reagieren kann, wenn es in einem aktivierten, besonders energiereichen Zustand sich befindet. Die Zahl der Moleküle, die sich in diesem Zustand befinden, ist nach dem BOLTZMANNschen e-Satz gleich

$$c_a = c_A \cdot e^{-\frac{q_A}{RT}},$$

wenn c_A die Konzentration der Molekülart A, q_A ihre Aktivierungswärme darstellt. Für die Molekülart B gilt analog

$$c_b = c_B \cdot e^{-\frac{q_B}{RT}},$$

die Reaktionsgeschwindigkeit der bimolekularen Reaktion zwischen A und B ist dann gleich

$$-\frac{dc}{dt} = k_m \cdot c_A \cdot c_B \cdot e^{-\frac{q_A + q_B}{RT}},$$

hierin ist $q_A + q_B = q$ die Aktivierungswärme der Reaktion, die experimentell bestimmt wird. Variieren wir in der Komponente A einen Substituenten, so wird die Aktivierungswärme dieser Komponente geändert um den Betrag Δq_A. Ist die Aktivierungswärme eine additive Eigenschaft, so muss jetzt die Aktivierungswärme der Reaktion gleich $q + \Delta q_A$ sein. Die Änderung der Aktivierungswärme um den Betrag Δq_A muss immer die gleiche sein, wenn wir den gleichen Übergang in der Reihe der Substituenten vollziehen, gleichgültig mit welcher Komponente B die Reaktion erfolgt. Diese Bedingung ist bei allen von uns untersuchten Reaktionen innerhalb der Fehlergrenzen erfüllt.

Zusammenfassung.

1. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktionen zwischen Dimethylanilin und Trinitroanisol und ihren Derivaten werden bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Die Reaktionen verlaufen

alle bimolekular unter Eintritt der Methylgruppe des Anisols in die Amidogruppe des Anilins.

2. Aus den Geschwindigkeitskonstanten werden die Aktivierungswärmen der Reaktionen berechnet. Nach ihrem Einfluss auf die Aktivierungswärme können die Substituenten in eine Reihenfolge eingeordnet werden, die ihrer Reihenfolge bezüglich ihres Einflusses auf Basizität und Auxochromiewirkung entspricht.

3. Die Aktivierungswärme erweist sich als eine additive Eigenschaft.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die Beschaffung von Messgeräten zu grossem Dank verpflichtet.

Über die Isolierung von freiem Methyl und Äthyl bei der Reaktion von *Na*-Dampf mit Methyl- und Äthylbromid.

Von

E. Horn, M. Polanyi und D. W. G. Style.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 8. 33.)

Die bei der Reaktion von *Na*-Dampf mit CH_3Br bzw. C_2H_5Br entstehenden freien CH_3- und C_2H_5-Radikale haben wir in einiger Entfernung (bis zu 8 cm) von ihrer Ursprungsstelle chemisch nachgewiesen. Bei Variierung des Einströmungsdruckes des *Na*-Dampfes von $2{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$ auf $90 \cdot 10^{-4}$ und der Versuchstemperatur von 210° auf 290° fällt der prozentuale Anteil (Ausbeute) der primär entstehenden Radikale, der im freien Zustande den Nachweisort erreicht, von 7% auf 2% ab. Es bestehen Gründe für die Annahme, dass der Abfall der Ausbeute bis zu Temperaturen von 250° überwiegend durch eine bimolekulare Reaktion der freien Radikale zu erklären ist. Unter dieser Annahme ergibt sich die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante der Radikalvereinigung zu etwa 10^{14}.

Bei der reaktionskinetischen Untersuchung der Gasreaktionen von *Na*-Dampf mit Halogenalkylen ist eine Reihe von Feststellungen getroffen worden, aus denen geschlossen wurde, dass diese Umsetzungen nach dem Schema

$$Na + RHl = NaHl + R,$$

also unter Bildung der freien Radikale R vor sich gehen[1]). Nach den Versuchen von PANETH, HOFEDITZ und LAUTSCH[2]) konnten wir annehmen, dass die gebildeten Radikale, zumindest im Falle von CH_3 und C_2H_5, in dem abziehenden Gasstrom noch über eine messbare Strecke im freien Zustande erhalten bleiben. In der Tat konnten wir die entstandenen Radikale in einiger Entfernung von der primären Reaktionszone — also im isolierten Zustande — nachweisen, worüber aber bisher nur in einer vorläufigen Notiz berichtet wurde[3]). Wir wollen hier zunächst das Material mitteilen, auf das wir diese vorläufige Notiz gegründet haben und dieses zugleich durch neue

1) H. v. HARTEL und M. POLANYI, Z. physikal. Ch. (B) **11**, 97. 1930. 2) PANETH, HOFEDITZ und LAUTSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 1335. 1929; **64**, 2702, 2708. 1931. 3) M. POLANYI und D. W. G. STYLE, Naturw. **20**, 401. 1932.

Belege ergänzen. Ferner berichten wir über eine weitere Entwicklung der Versuchsmethode, die zu einer Präzisierung des Befundes geführt hat.

Prinzip der Versuche.

Der Nachweis der isolierten Radikale erfolgte auf die Weise, dass das in der Primärreaktion $Na + RHl$ entstandene Gemisch in einen zweiten Reaktionsraum übergeleitet und dort mit einem geeigneten Reagens gemischt wurde. Wie aus der Fig. 1 ersichtlich,

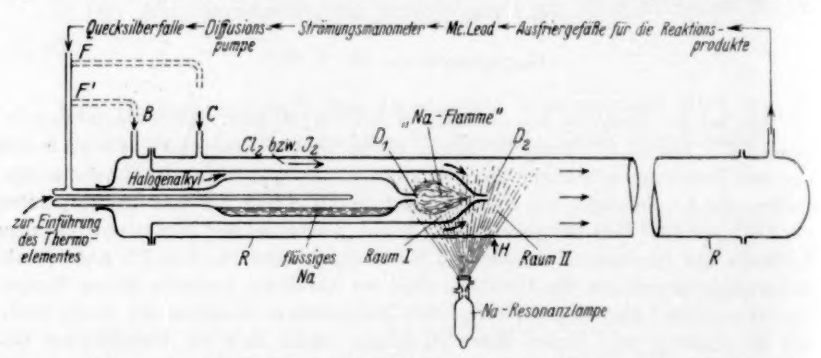


Fig. 1. Skizze der Apparatur zur Isolierung und zum Nachweis der bei der Gasreaktion von Na-Dampf mit Halogenalkylen entstehenden Radikale. Das mit Na-Dampf gesättigte Trägergas (H_2, CH_4 oder N_2) strömt durch die Düse D_1 in den Reaktionsraum I, wo der Na-Dampf von dem Halogenalkyl verzehrt wird. Der in den Raum I einströmende Na-Dampf wird durch Anleuchten mittels einer Na-Resonanzlampe als „Na-Flamme" sichtbar gemacht. Die bei der Reaktion nach dem Schema $Na + RHl \rightarrow NaHl + R$ entstehenden Radikale R gelangen mit dem Gasstrom durch die Düse D_2 in den Raum II, wo sie mit den entsprechenden Reagentien (Cl_2 oder J_2) vermischt werden. Das Halogenalkyl wird bei B in den Raum I eingeführt. Chlor bzw. Jod wird bei C in den Raum II geleitet. Zur Einführung des Joddampfes wurde ein Teil des Trägergasstromes bei F abgezweigt — in der Figur gestrichelt gezeichnet —, durch Überleiten über Jod mit diesem gesättigt und bei C in den Raum II eingeleitet. Bei den in den Tabellen 5 und 6 verzeichneten Versuchen ist noch eine zweite Zweigströmung eingerichtet worden (in der Figur bei F' angedeutet), welche etwa die Hälfte des Trägergasstromes (mit dem Halogenalkyl vermischt) direkt in den Raum I einführt.

erfolgt der Übergang des Gasgemisches aus dem Raum I in den Raum II durch eine Düse (D_2). Die Abmessungen der Düse D_2 und die Druck- und Strömungsverhältnisse wurden so gewählt, dass das inerte Trägergas dem Reagens den Diffusionsweg nach Raum I vollständig absperrt. Auch dafür wurde Sorge getragen, dass die Primärreaktion vollständig zu Ende geht, bevor das Gasgemisch den Raum I verlässt.

Chlor als Reagens.

Zur ersten Orientierung darüber, ob in den Raum II freie Radikale hineingelangen, erschien es am einfachsten, in diesen Chlor einzulassen, indem man zugleich als Trägergas Wasserstoff verwendete, der mit Chlor bekanntlich eine Kettenreaktion einzugehen vermag. Wenn freie Radikale in ein $H_2 + Cl_2$-Gemisch eintreten, so müssen sie dort die Kettenreaktionen im Sinne

$$R + Cl_2 = RCl + Cl$$
$$Cl + H_2 = HCl + H$$
$$H + Cl_2 = HCl + Cl \quad \text{usw.}$$

auslösen. Bei abgeschlossener Apparatur (Zirkulationsanordnung) merkt man den Verbrauch des Wasserstoffes — wenn die Reaktionsprodukte in der üblichen Weise kondensiert werden — an einer Druckabnahme während des Versuches.

Um zu einer Bestimmung der Menge der freien Radikale zu gelangen, muss man zunächst die Länge der unter den obwaltenden Bedingungen auftretenden Ketten feststellen. Hierzu lässt man unter sonst beibehaltenen Versuchsbedingungen den *Na*-Dampf unter Abschaltung des Halogenalkyls in den Raum II übergehen und misst den so eintretenden Umsatz. Die Division desselben durch die Menge des zugeführten *Na*-Dampfes ergibt die Kettenlänge. Mit dieser berechnet man dann die Menge des Radikals als Quotient aus Umsatz durch Kettenlänge.

Da die Versuchsbedingungen nicht genau konstant gehalten werden können und die Kettenlänge dadurch schwankt, schaltet man während einer Versuchsperiode wiederholt Phasen ein, in denen der Zustrom der Halogenverbindung abgeschaltet, und der *Na*-Dampf in den Raum II eingeleitet wird.

Der prozentuale Anteil (Ausbeute) der in Raum I primär entstandenen Radikale, der im freien Zustande den Raum II erreicht, kann durch unmittelbaren Vergleich der Umsätze ermittelt werden, die man im eigentlichen Versuche und bei Ausschaltung der Halogenverbindung unter Zutritt des *Na*-Dampfes in den Raum II erhält.

Die in der Tabelle 1 verzeichneten Versuche lieferten uns in verhältnismässig einfacher Weise einen ersten Anhaltspunkt dafür, dass etwa der 10. Teil der in der Primärreaktion entstandenen CH_3-Radikale in freiem Zustande den Raum II erreicht. Zur Festigung dieses Befundes waren allerdings noch einige Prüfungen notwendig.

Tabelle 1. Erzeugung von Reaktionsketten in einem H_2+Cl_2-Gemisch durch freie CH_3-Radikale.

Abstand der Düsen D_1 und D_2 4 cm. Flammenlänge etwa 4 cm. H_2-Druck im Reaktionsrohr 4,5 mm (im Mittel). Lineare Strömungsgeschwindigkeit in der Düse D_1 15 m/sec (im Mittel). Temperatur des Reaktionsrohres 230°. Partialdruck des Na $7 \cdot 10^{-4}$ mm.

Versuchs-Nr.	Partialdruck von CH_3Br in mm	Partialdruck von Cl_2 in mm im Raum I	Umsatz Mol/sec · 10^8	Ausbeute in % und mittlere Kettenlänge (M.K.)[1]
1	—	0·085	128·7	
2	0·022	0·085	26·1	
3	0·028	0·093	8·4	16·4
4	—	0·020	83·7	(M.K. = 27·5)
5	—	0·022	35·4	
6	0·032	0·014	7·5	
7	0·082	0·059	11·7	
8	—	0·061	87·6	
9	—	0·108	101·1	
10	—	0·115	54·0	
11	—	0·122	150·6	15·2
12	—	0·023	22·8	(M.K. = 27·7)
13	0·040	0·015	18·6	
14	0·022	0·106	6·6	
15	0·022	0·028	4·5	
16	—	0·024	61·5	6·8
17	—	0·027	74·7	(M.K. = 22·0)
18	—	0·078	62·1	
19	0·082	0·163	13·8	
20	—	0·170	82·2	
21	—	0·132	105·9	19·1
22	0·040	0·077	16·2	(M.K. = 31·4)
23	0·022	0·072	22·2	
24	0·040	0·148	20·1	
25	0·040	0·048	9·6	
26	—	0·057	93·3	8·7
27	0·025	0·048	5·4	(M.K. = 38·9)
28	0·022	0·150	15·9	
29	—	0·150	116·4	
30	—	0·195	141·0	
31	—	0·200	244·5	10·9
32	—	0·228	71·7	(M.K. = 58·6)
33	—	0·240	210·9	
34	0·022	0·240	19·2	

Zuerst wurde festgestellt, dass die rein thermische Vereinigung von Cl_2 und H_2 keine Rolle spielt. Auch der Verbrauch des H_2 durch

[1]) Die Variationen der mittleren Kettenlänge rühren in erster Linie davon her, dass der Partialdruck von Cl_2 in den verschiedenen Versuchen stark wechselt (im Verhaltnis 1:20). Ausserdem ist dabei auch die veränderliche Beschaffenheit der Wand, welche für den Kettenabbruch massgebend ist, von Einfluss.

Lösen in flüssigem *Na* erwies sich als unerheblich. Einer besonderen Prüfung wurde die der Bewertung der Versuche zugrunde liegende Annahme unterzogen, dass kein Cl_2 aus dem Raum II durch Diffusion in den Raum I gelangen kann. Es wurde hierzu unter sonst normalen Versuchsbedingungen unter Weglassung des CH_3Br der *Na*-Dampf in den Raum II eingeführt, wo sich Cl_2 vom üblichen Partialdruck befand. Es bildet sich dann eine „Flamme" an der Düse D_2 aus (in der auch die Chemiluminescenz der $Na + Cl_2$-Flamme sichtbar wird). Nun liessen wir zunächst den *Na*-Partialdruck durch Reduktion der Ofentemperatur so weit abfallen, bis der Dampf bei Anleuchten im Resonanzlichte gerade noch sichtbar war. Das entspricht einem *Na*-Partialdruck von weniger als 10^{-5} mm. Trotzden blieb der Raum I bis zur Mündung der Düse D_2 vollständig mit *Na*-Dampf erfüllt, wodurch bewiesen war, dass eine etwaige Rückdiffusion des Cl_2 jedenfalls so gering ist, dass sie nicht einmal einen Partialdruck von 10^{-5} erzeugt. Eine Schwächung des Fluorescenzlichtes im Raum I wurde aber auch dann nicht beobachtet, wenn der Partialdruck des Cl_2 im Raum II auf das mehrfache des normalen Wertes gesteigert wurde. Erst wenn neben einer solchen Steigerung eine Verminderung der Zirkulationsgeschwindigkeit des Trägergases bis auf $^1/_{10}$ der sonst üblichen vorgenommen wurde, traten die ersten Anzeichen der Rückdiffusion auf. Da die Diffusion gegen einen Strom exponentiell von dessen Geschwindigkeit abhängt, so muss demnach bei der üblichen Zirkulationsgeschwindigkeit die Rückdiffusion weit ausserhalb jeder praktischen Nachweisbarkeit liegen.

Wir haben uns auch noch die Frage gestellt, ob nicht *Na*-Dampf unbemerkt in den Raum II gelangt. In den bisherigen Versuchen beruhte die Feststellung, dass der *Na*-Dampf vollkommen verzehrt war, bevor das Gasgemisch durch D_2 austritt, darauf, dass man vor D_2 kein Fluorescenzlicht sieht, obwohl dies erfahrungsgemäss schon bei einem *Na*-Partialdruck von 10^{-5} gut wahrnehmbar ist. Eine erhebliche Verschärfung dieser Kontrolle erfolgte durch die in Tabelle 2 angeführten Versuche, in denen durch systematische Steigerung des CH_3Br-Partialdruckes die Länge der Flamme (also des Bereiches, in dem der *Na*-Dampf durch Fluorescenz noch nachweisbar ist) erheblich verkleinert wurde. Ausgehend von der gewöhnlichen Arbeitsweise, bei der die Flamme fast bis an die Mündung von D_2 reichte, also etwa 4 cm lang war, wurden zum Vergleich Messungen ausgeführt mit einer zuerst auf 3, dann auf 2 cm verkürzten Flamme. Es zeigte

sich, dass die Ausbeuten durch die Verringerung der Flammenlänge nur wenig beeinträchtigt wurden. Da aus sonstigen Untersuchungen bekannt ist, dass der *Na*-Druck (sowohl in der Flamme, als auch über deren Bereich hinaus) sehr schnell — etwa im Sinne einer Exponentialfunktion — abfällt, so müsste der *Na*-Dampfrest, der durch die Düse D_2 austritt, bei der vorgenommenen Variation der Bedingungen sich um mehrere Zehnerpotenzen verringern. Wenn demgegenüber die Umsetzungen im Raum II nur um einige Prozente beeinflusst werden, so können diese unmöglich von dem *Na*-Dampfrest herrühren.

Tabelle 2. Einfluss der „Flammenlänge" auf die Ausbeute. Versuchsbedingungen wie in Tabelle 1.

Versuchs-Nr.	Partialdruck v. CH_3Br in mm	Partialdruck von Cl_2 in mm im Raum II	Flammenlänge in cm	Umsatz Mol/sec·10^8	Ausbeute in % und Kettenlänge (K)	
1	0·021	0·082	4	8·1	9·8	Berechnet mit Umsatz von Versuch 4
2	0·092	0·082	3	8·4	10·3	
3	0·196	0·082	2	6·9	8·4	
4	—	0·082	—	81·9	(K = 26·5)	
5	0·022	0·143	4	15·3	10·3	Berechnet mit Umsatz von Versuch 8
6	0·098	0·143	3	9·9	6·7	
7	0·205	0·143	2	13·2	8·9	
8	—	0·143	—	148·5	(K = 45·3)	
9	0·024	0·215	4	26·1	10·6	Berechnet mit Umsatz von Versuch 12
10	0·091	0·215	3	27·3	11·1	
11	0·280	0·215	2	22·8	9·3	
12	—	0·215	—	245·6	(K = 78·6)	

Joddampf als Reagens.

Die im vorstehenden Abschnitte beschriebenen Versuche haben uns davon überzeugt, dass bei der Reaktion von *Na*-Dampf mit CH_3Br Stoffe entstehen, welche die Kettenreaktion zwischen Cl_2 und H_2 einzuleiten vermögen. Nach unseren bisherigen Kenntnissen sehen wir zwar keine Möglichkeit dafür, dass diese Stoffe etwas anderes als die freien CH_3-Radikale sein könnten, doch kann man freilich nicht ganz ausschliessen, dass die Erzeugung von Ketten auch von anderen Körpern ausgehen kann, als für die es bisher beobachtet worden ist; z. B. wäre es nicht undenkbar, dass *NaBr*-Nebel in diesem Sinne wirken könnten. Es lag uns daher daran, eine nähere chemische Kennzeichnung der in den Raum II gelangenden wirksamen Bestandteile vorzunehmen. Zu diesem Zwecke wurde in weiteren Versuchen als Reagens Joddampf verwendet, in der Erwartung, dass sich die

freien Radikale mit diesem nach dem Schema $R + J_2 \rightarrow RJ + J$ zu einer Monojodverbindung umsetzen. Nachfolgend führen wir die Versuche an, die diese Erwartung bestätigt haben.

Bei den ersten Versuchen wurde dieselbe Methode angewandt wie bei der Verwendung von Chlor als Reagens, nur mit der geringen Abwandlung, die zur Einführung des Jods und zum Abfangen der Reaktionsprodukte nötig waren. Das Jod wurde in den Raum II in der in Fig. 1 angedeuteten Weise dadurch eingebracht, dass ein Teil (etwa 10 %) des zirkulierenden Trägergasstromes abgezweigt und (statt über das Na) über festes Jod geführt wurde. Auf diese Weise wurde im Raum II ein Jodpartialdruck von $\sim 3 \cdot 10^{-2}$ mm erreicht. Zum Abfangen der Reaktionsprodukte genügte ein gewöhnliches Ausfriergefäss nicht, sondern es musste wegen auftretender Nebelbildung noch ein schlangenförmig gebogenes Rohr (Fig. 2) verwendet werden, in dem die Abgase auf die in Fig. 2 ersichtliche Art abwechselnd gekühlt und erhitzt wurden.

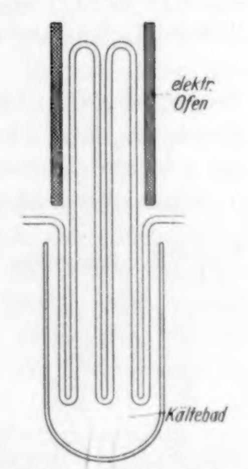


Fig. 2. Schlangenförmiges Ausfriergefäss zur Kondensation von Substanzen, die bei Abkühlung Nebel bilden. Obere Windungen geheizt, untere gekühlt.

Zur Bestimmung des CH_3J bzw. C_2H_5J in den Reaktionsprodukten wurde zunächst das elementare Jod durch Ausschütteln mit Silberpulver entfernt, und das weitere Verfahren auf den sehr grossen Unterschied in der Flüchtigkeit der Monojodalkyle und Dijodalkyle gegründet. An organischen Jodverbindungen, die ausser den zu bestimmenden Monojodverbindungen in den Reaktionsprodukten anwesend sein können, kommen nämlich nur die Jodverbindungen in Frage, die sich bilden könnten bei Anlagerung von Jod an Äthylen, das durch Disproportionierung der Radikale entsteht[1]). Bei $-50°$ beträgt der Dampfdruck von Methyljodid und desgleichen auch von Äthyljodid etwa 0·5 mm, während $C_2H_4J_2$ bei dieser Temperatur einen Dampfdruck von 0·001 hat. Destilliert man also bei $-50°$ ab, so erhält man ausschliesslich CH_3J bzw. C_2H_5J. Zur

[1]) Falls etwa sekundär durch diese Disproportionierungsreaktion $2\,CH_3 \rightarrow CH_4 + CH_2$ entstandene Methylenradikale in den Raum II gelangen, so könnten auch diese zur Bildung einer Dijodverbindung (CH_2J_2) Anlass geben.

Bestimmung dieser Substanzen wurde dementsprechend das von elementarem Jod befreite Reaktionsprodukt bei −50° destilliert, und im Destillat der Jodgehalt bestimmt. Das Jod wurde aus der organischen Verbindung mit *Na*-äthylat in *NaJ* übergeführt, sodann (nach Abdestillation des Alkohols und Zugabe von Wasser) mit Hilfe von *K*-arseniat und 50%iger H_2SO_4 in Freiheit gesetzt, in eine gesättigte *KJ*-Lösung destilliert und mit $^1/_{100}$ norm. $Na_2S_2O_3$ titriert.

Tabelle 3. Nachweis der freien CH_3-Radikale durch Reaktion mit Joddampf.

Trägergas CH_4. Düsenabstand 4 cm. Flammenlänge etwa 4 cm. Druck im Rohr 4·5 mm (im Mittel). Partialdruck von CH_3Br 0·03 bis 0·18 mm. Partialdruck von J_2 im Raum II $3\cdot10^{-2}$ mm. Lineare Strömungsgeschwindigkeit in der Düse 12 m/sec (im Mittel).

Versuchs-Nr.	Temperatur	Partialdruck des *Na* in mm · 10^3	Umgesetzte Menge *Na* in Millimol	Gefundene Menge CH_3J in Millimol	Ausbeute in %
1	215°	0·39	0·1	0·021	21
2	240°	1·1	0·4	0·011	2·4
3	252°	1·9	0·27	0·07	26
4	272°	4·6	1·14	0·008	0·7
5	306°	15·3	4·5	0·009	0·2

Tabelle 4. Nachweis der freien C_2H_5-Radikale durch Reaktion mit Joddampf.

Versuchsbedingungen wie in Tabelle 3.

Versuchs-Nr.	Temperatur	Partialdruck des *Na* in mm · 10^3	Umgesetzte Menge *Na* in Millimol	Gefundene Menge C_2H_5J in Millimol	Ausbeute in %
1	200°	0·14	0·116	0·012	10·3
2	210°	0·21	0·10	0·016	16·0
3	250°	1·7	0·274	0·014	5·1
4	255°	2·2	0·354	0·018	5·1
5	257°	2·4	0·25	0·015	6·0
6	300°	13·0	0·55	0·011	2·0

Die Ergebnisse einiger Vorversuche sind in Tabelle 3 und 4 verzeichnet. Diese Versuche sind, wie schon gesagt, nach derselben Arbeitsweise ausgeführt worden, die in den früheren Versuchen mit Chlor benutzt wurde. Die prozentualen Ausbeuten zeigen erhebliche Streuung, sind aber der Grössenordnung nach durchaus übereinstimmend mit jenen, die aus der Auslösung der Chlorknallgasreaktion ermittelt wurden. Es ist zu beachten, dass hier bei variabler Temperatur gearbeitet worden ist, und dass sich namentlich in Tabelle 4

eine Abnahme der Ausbeute mit steigender Temperatur und entsprechend wachsendem *Na*-Dampfdruck andeutet. Dieser Gang hat sich in den späteren, mit verbesserter Technik ausgeführten Versuchen, zu deren Darstellung wir nun übergehen, in Form einer klaren Gesetzmässigkeit bestätigt gefunden.

Die Verbesserung der Technik, durch die wir eine Steigerung der Reproduzierbarkeit erzielt haben, bestand darin, dass ein Teil des zirkulierenden Trägergases zusammen mit dem C_2H_5Br (das hier ausschliesslich verwendet wurde) im Wege einer Zweigleitung (F' in Fig. 1) direkt in den Raum I eingeführt wurde. Es waren nun also insgesamt drei Parallelströme vorhanden: 1. der eigentliche Trägergasstrom, der über das *Na* fliesst, 2. der jetzt neu hinzugekommene Strom, der zusammen mit dem C_2H_5Br direkt in den Raum I geleitet wird, und 3. der Strom, der den Joddampf in den Raum II einführt. Die Ströme 1 und 2 waren gleich stark, der dritte Strom betrug etwa $^1/_{20}$ der Summe von 1 und 2. Da die Stärke der Strömung 1, die das *Na* mitführt, nicht geschwächt werden sollte, musste die Intensität der gesamten Zirkulation etwa verdoppelt werden, wozu eine zweite Zirkulationspumpe, parallel zu der einen bisher benutzten, eingebaut wurde.

Um den eventuellen Übergang von *Na*-Dampfspuren in den Raum II mit grösserer Sicherheit zu vermeiden, wurde hier mit einem grösseren Abstand der beiden Düsen, nämlich 5·5 cm, gearbeitet unter Beibehaltung der bisherigen Flammenlänge von etwa 4 cm. Die Flammenspitze war also jetzt etwa 1·5 cm von der Düsenmündung D_2 entfernt. Als Trägergas wurde N_2 verwendet, was zur Vermeidung von Kohleabscheidung, die beim Überleiten von CH_4 über *Na* allmählich eintritt, vorteilhaft ist.

Die thermische Reaktion zwischen Äthylbromid und Jod wurde ausführlich geprüft und festgestellt, dass unter den angewendeten Konzentrationsbedingungen die ersten Anzeichen einer Umsetzung bei etwa 320° nachzuweisen sind. Bemerkt sei dabei, dass der Raum II bei diesen Versuchen ungeheizt blieb; die Heizung erstreckte sich nur bis zu der mit H (siehe Fig. 1) bezeichneten Stelle des Reaktionsrohres.

In Tabelle 5 sind die so ausgeführten Versuche verzeichnet, und die Ausbeuten als Funktion des *Na*-Dampfdruckes in der graphischen Darstellung (Fig. 3) nochmals enthalten. Der bei der höchsten Temperatur (318°) ausgeführte Versuch ist weggelassen, weil die durch

Tabelle 5. Nachweis der freien C_2H_5-Radikale durch Reaktion mit Joddampf.
Trägergas N_2. Abstand der Düsen D_1 und $D_2 = 5{,}5$ cm. Flammenlänge etwa 4 cm. N_2-Druck im Rohr 6·9 mm (im Mittel). Lineare Strömungsgeschwindigkeit 30 m/sec (im Mittel). Partialdruck von J_2 im Raum II 0·03 mm (im Mittel).

Versuchs-Nr.	Gesamte Zirk.-Geschw. Mol/sec · 10^4	Über das Na strömen Mol N_2/sec · 10^4	Temperatur	Partialdruck des $Na \cdot 10^3$	Partialdruck von C_2H_5Br in mm	Versuchsdauer in sec	Umgesetzte Menge Na in Millimol	Gefundene Menge C_2H_5J in Millimol	Ausbeute in %
1	2·19	1·12	210	0·254	0·022	12000	0·04	0·0028	6·85
2	2·27	1·30	230	0·673	0·031	12000	0·15	0·0101	6·7
3	2·33	1·07	250	1·80	0·051	9000	0·25	0·0147	5·9
4	2·49	1·17	250	1·80	0·053	9000	0·275	0·0149	5·4
5	2·36	1·05	252	1·90	0·054	9000	0·26	0·0143	5·5
6	1·90	0·89	255	2·17	0·060	9000	0·252	0·0128	5·1
7	2·41	1·30	260	2·72	0·069	9000	0·46	0·0220	4·8
8	2·85	1·22	272	4·62	0·083	7200	0·587	0·0205	3·5
9	2·79	0·93	285	7·50	0·12	7200	0·728	0·0175	2·4
10	2·96	0·98	290	9·15	0·17	7200	0·926	0·018	1·95
11	2·93	0·85	318	25·40	0·54	7200	2·25	0·0011	0·05

Tabelle 6. Versuche mit grösserem Düsenabstand (9 cm) und kürzeren Flammen. Versuchsbedingungen wie Tabelle 5.

Versuchs-Nr.	Flammenlänge in cm	Gesamte Zirk.-Geschw. Mol/sec · 10^4	Über das Na strömen Mol N_2/sec · 10^4	Temperatur in ° C	Partialdruck des $Na \cdot 10^3$	Partialdruck von C_2H_5Br in mm	Versuchsdauer in sec	Umgesetzte Menge Na in Millimol	Gefundene Menge C_2H_5J in Millimol	Ausbeute in %
1a	2	1·99	0·96	250	1·80	0·085	9000	0·226	0·0095	4·2
1b	2	2·05	0·94	251	1·85	0·082	9000	0·227	0·0084	3·7
2a	1	2·16	1·05	252	1·90	0·135	9000	0·260	0·0042	1·6
2b	1	1·98	0·91	250	1·80	0·129	9000	0·214	0·0026	1·2

diesen einzelnen Versuch hervorgerufene starke Abbiegung des Kurvenendes nicht genügend gesichert erscheint. Die Versuchswerte liegen mit geringer Streuung längs der glatten Kurve und beweisen damit die Reproduzierbarkeit der Resultate. Die Ausbeute fällt während einer Steigerung des Na-Druckes von 2·5 bis $92 \cdot 10^{-4}$ bei gleichzeitigem Anstieg der Temperatur von 210° auf 290° von rund 7 auf 2 %.

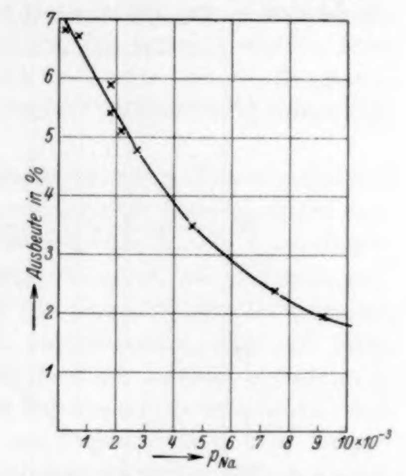


Fig. 3. Ausbeute an freien C_2H_5-Radikalen in Abhängigkeit von dem Partialdruck des Na-Dampfes (p_{Na}).

Es scheint uns, dass dieses Verhalten durch das Zusammenwirken der Steigerung der Konzentration, in der die Radikale primär auftreten, mit der gleichzeitigen Erhöhung der Reaktionstemperatur herbeigeführt wird. Eine genaue Deutung ist zwar auf Grund des bisherigen Materials nicht durchführbar, doch geben folgende Erwägungen einen Anhaltspunkt zur Beurteilung des Sachverhaltes.

Wenn sich die Radikale während der Laufzeit τ, die sie brauchen, um von ihrer Quelle zur Düse D_2 zu gelangen, gemäss einer bimolekularen Reaktion zu gesättigten Produkten umsetzen, so gilt für die Ausbeute α, wie man aus dem kinetischen Massenwirkungsgesetz leicht berechnen kann, die Beziehung

$$\frac{1}{\alpha} = 1 + c_0 \cdot k \cdot t, \tag{1}$$

worin k die Geschwindigkeitskonstante und c_0 die Anfangskonzentration der Radikale bedeutet. Setzt man näherungsweise c_0 gleich dem Na-Partialdruck p_{Na} und ferner τ umgekehrt proportional der Zirkulationsgeschwindigkeit z (die von Versuch zu Versuch etwas variiert), so wird

$$\frac{1}{\alpha} = 1 + \frac{k \cdot p_{Na}}{z}. \tag{2}$$

Sieht man sich daraufhin die Fig. 4 an, in der $\frac{1}{\alpha}$ als Funktion von $\frac{p_{Na}}{z}$ eingetragen ist, so erkennt man eine deutliche Abweichung von der Geraden in dem Sinne, dass die Ausbeuten namentlich bei höherer Temperatur schneller abfallen, als es der aus dem bimoleku-

laren Mechanismus abgeleiteten Funktion entspricht. Es erscheint uns plausibel, dass die Abweichung dadurch entsteht, dass sich dem bimolekularen Prozess bei höherer Temperatur eine andere Reaktionsweise überlagert; dafür sprechen nämlich weitere Versuche, über die wir später berichten werden, die gezeigt haben, dass freie Radikale, die bei tieferen Temperaturen (bis 250°) in hoher Ausbeute das dimere

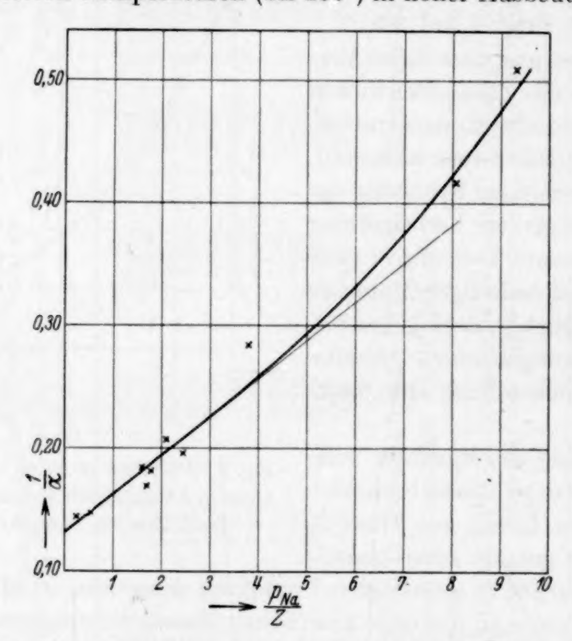


Fig. 4. Reziproker Wert der Ausbeute als Funktion von $\frac{p_{Na}}{z}$. Die eingezeichnete Anfangstangente wurde der Berechnung der Geschwindigkeitskonstante der angenommenen bimolekularen Umsetzung der Radikale zugrunde gelegt.

Produkt ergeben, bei weiterer Temperatursteigerung auf andere Weise, zum Teil unter Kohleabscheidung, verschwinden.

Schliesst man sich dieser Deutung an, so kann man aus dem linearen Anfangsteil der Fig. 4 die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante der Radikalvereinigung abschätzen. Sie ergibt sich zu 10^{14}, also einer Umsetzung entsprechend, die bei jedem Zusammenstoss vor sich geht. Diese Berechnung ist freilich sehr unsicher, weil sowohl die Laufstrecke als auch die Geschwindigkeit der Strömung nur roh geschätzt werden können; wir haben die Strecke zu 3 cm und die lineare Strömungsgeschwindigkeit zu 15 m/sec angenommen.

Von Interesse ist auch noch der Partialdruck, mit dem die Radikale an der Mündung der Düse D_2 auftreten. Er betrug bei den drei Versuchen, die bei $t = 272°$, 285° und 290° ausgeführt wurden, rund $2 \cdot 10^{-4}$ mm. Dieser Wert beweist ohne weiteres, dass die zur Bildung von Äthyljodid führende Reaktion nicht durch unverbrauchte Reste von *Na*-Dampf verursacht sein kann (was freilich nur sehr schlecht gehen könnte, da das *Na* überwiegend von Jod verzehrt würde), denn ein *Na*-Partialdruck von $2 \cdot 10^{-4}$ gibt im Lichte der *Na*-Resonanzlampe eine starke Fluorescenz, die unserer Beobachtung keinesfalls hätte entgehen können.

Zum Schluss seien noch einige Versuche erwähnt, die mit grösserem Abstand der Düsen D_1 und D_2 und verringerter Flammenlänge ausgeführt wurden. Die betreffenden Daten sind in Tabelle 6 angeführt. Die Ausbeute ist natürlich der längeren Laufzeit der Radikale entsprechend eine geringere. Will man das Ausmass der Verringerung unter Annahme einer bimolekularen Reaktiosweise, also mit Hilfe von Gleichung (1), erklären, so müsste man die Laufzeit τ gegenüber den früheren Versuchen um das 5 bis 10fache erhöht annehmen. Auf Grund der in der Tabelle angegebenen Versuchsdaten über Düsenabstand und Flammengrösse erscheint eine so grosse Erhöhung der Laufzeit nicht voll gerechtfertigt. Es ist wohl anzunehmen, dass die Verringerung der Flammenlänge an sich schon eine Verringerung der Ausbeute bewirkt, indem die Anfangskonzentration der Radikale durch Zusammendrängung des Bereiches der Primärreaktion eine Steigerung erfährt. Ein solcher Effekt ist bei Vergleich der Versuche 1a und b mit 2a und b unverkennbar. Wir hätten demnach anzunehmen, dass der Absolutwert der Ausgangskonzentration der Radikale nicht wie oben einfach gleich der Konzentration des eingeführten *Na*-Dampfes gesetzt werden darf, sondern im allgemeinen etwas niedriger als dieser und nur im Grenzfalle sehr kleiner Flammen ihm gleich ist.

Zusammenfassung.

Die bei der Reaktion von *Na*-Dampf mit CH_3Br bzw. C_2H_5Br entstehenden freien CH_3- und C_2H_5-Radikale konnten in einiger Entfernung von ihrer Ursprungsstelle in einem gesonderten Raum durch Beimischung von Cl_2 bzw. J_2 chemisch nachgewiesen werden.

Bei Verwendung von Cl_2 wurde die von den CH_3-Radikalen induzierte Reaktion mit anwesendem H_2 gemessen. Bei Verwendung von Jod ist in den Reaktionsprodukten das entstandene CH_3J bzw.

C_2H_5J bestimmt worden. Nach beiden Arbeitsweisen erhielten wir eine Menge freier Radikale, die etwa 10% des primär umgesetzten Alkylbromids entsprach.

Bei Variierung des Partialdruckes des in die Primärreaktion eingeführten *Na*-Dampfes von $2{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$ auf $90 \cdot 10^{-4}$ fällt die Ausbeute an freien Radikalen von 7% auf 2% ab. Da zugleich auch die Versuchstemperatur von 210° auf 290° steigt, ist die Mitwirkung der Konzentration der primär entstehenden Radikale an dieser Erscheinung nicht mit Sicherheit klarzustellen. Aus verschiedenen Gründen, unter denen auch die Form der Abhängigkeit der Ausbeute vom *Na*-Dampfdruck massgebend ist, wird die Annahme nahegelegt, dass bis zu Temperaturen von 250° der Abfall der Ausbeute überwiegend durch eine bimolekulare Reaktion der freien Radikale bedingt wird, während sich darüber hinaus eine durch die Temperatursteigerung bedingte Änderung der Reaktionsweise (Zersetzungserscheinung) geltend macht.

Die auf dieser Grundlage berechnete bimolekulare Geschwindigkeitskonstante ist etwa so gross wie bei einer Reaktion, die bei jedem Stoss verläuft.

Die grösste Laufstrecke der freien Radikale, die wir bisher beobachtet haben, betrug 8 cm.

Beitrag zur Kenntnis des Weigert-Effektes.

(Einfluss der Farbstoffkonzentration auf den Photodichroismus).

Von

W. Kemula.

(Mit 13 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 9. 33.)

Farbstoffgelatineplatten werden mit weissem und monochromatischem linear polarisierten Licht bestrahlt. Hierdurch werden die Platten doppelbrechend und dichroitisch (Weigert-Effekt). Es wurde experimentell der Einfluss der Gelatinesorte, der Konzentration des Farbstoffes und der Farbe des Erregungslichtes auf den Verlauf des Photodichroismus mit der Wellenlänge studiert. Der Einfluss der Konzentration des Farbstoffes wird durch die Annahme zweier Farbstoffmodifikationen und der Filterwirkung der Schicht erklärt.

I. Einleitung.

Von Weigert wurde im Jahre 1919 zum erstenmal beobachtet[1]), dass gefärbte feste isotrope lichtempfindliche Schichten bei Bestrahlung mit linear polarisiertem Licht doppelbrechend und dichroitisch werden. Es entsteht also „Photoanisotropie“. Der Messung am leichtesten zugänglich ist der „Photodichroismus“, der bei sehr vielen Farbstoffen in Kollodium- und Gelatineschichten[2]) und besonders stark an Photochloridemulsionen auftritt.

Wenn das erregende Licht nur einem engen Spektralgebiet entspricht, ist bei den Photochloriden und bei einigen Farbstoffschichten der Photodichroismus selektiv für dieses Spektralgebiet am stärksten[3]). Im allgemeinen werden die lichtempfindlichen Schichten für die Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors der Erregungsstrahlung heller, also durchsichtiger. Die Farbe des Erregungslichtes wird besonders stark hindurchgelassen, und bei Beobachtung des Objektes im weissen Licht erscheint es in dieser Farbennuance. Dies ist im Sinne der Definition O. Wieners[4]) eine „Farbenanpassung“. Da die dichrometrische Farbenanpassung bei den Photochloriden sehr auf-

[1]) F. Weigert, Verh. Dtsch. physikal. Ges. **21**, 479. 1919. Zusammenfassung siehe Naturw. **9**, 583. 1921. [2]) Vgl. besonders T. Kondo, Z. wiss. Phot. **31**, 16. 1932. [3]) F. Weigert und E. Elvegård, Z. physikal. Ch. (B) **4**, 239. 1929. F. Weigert und M. Nakashima, Z. physikal. Ch. (B) **4**, 258. 1929. [4]) O. Wiener, Wied. Ann. **55**, 225. 1895.

fallend war, wurde dem Photodichroismus beim positiven Auftreten dieses Effektes von WEIGERT und seinen Mitarbeitern bisher das positive Vorzeichen gegeben (Veröffentlichungen bis 1932). In neueren Arbeiten wurde aber im Anschluss an andere Versuche über accidentelle Anisotropie und Dichroismus die entgegengesetzte Vorzeichengebung eingeführt[1]). Aufhellung in der Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors entspricht also negativem Photodichroismus.

Wenn die Erregung nicht mit einfarbigem, sondern mit weissem polarisiertem Licht erfolgt, ist die spektrale Verteilung des negativen Photodichroismus in einigen Fällen der Form der Extinktionskurven der betreffenden Farbstoffschicht entsprechend. Dieser Parallelismus geht deutlich aus den Fig. 1 bis 4 der Arbeit von WEIGERT und NAKASHIMA hervor[2]), in denen die Verhältnisse für Cyanin, Pinachrom, Orthochrom und Pinacyanol in Kollodiumschichten dargestellt sind (Vorzeichen noch nach der älteren Definition). Wenn aber Gelatineschichten mit denselben Farbstoffen angefärbt waren, war dieser Parallelismus nicht mehr vorhanden. Wie aus den Fig. 10 und 11 derselben Arbeit ersichtlich ist, ist das Nebenmaximum des Pinachroms und Orthochroms in Gelatine erheblich lichtempfindlicher als das Hauptmaximum.

Der näheren Erkenntnis dieser auffallenden Unterschiede sind die folgenden Versuche gewidmet.

II. Experimentelles.

Die Versuchsanordnung ist dieselbe, wie sie von WEIGERT und seinen Mitarbeitern benutzt wurde[3]). Als Lichtquelle wurde eine selbstregulierende Bogenlampe für 10 A verwendet, die durch sorgfältiges Nachregulieren des Vorschaltwiderstandes recht konstant brannte. Die Reinigung des Lichtes geschah nach CHRISTIANSEN-WEIGERT ohne Autokollimation[4]). Da aber die Brennweite der grossen Filterlinse 1 m, und daher der Abstand zwischen Kondensor- und Filterblende etwa 4 m betrug, war die Reinheit des Lichtes besser als bei SHIDEI (loc. cit.). Meistens wurde mit weissem Licht, ohne eingesetzte Filter, gearbeitet und nur in einigen Versuchen mit farbigem. Die Messung des Photodichroismus geschah in üblicher Weise nach der Differentialmethode mit einem Polarimeter mit Monochromator[5]). Die Reproduzierbarkeit der Kurvenformen, auf die es hauptsächlich ankam, war durchaus befriedigend.

---

[1]) F. WEIGERT, Z. physikal. Ch. (B) **18**, 84. 1932. [2]) WEIGERT und NAKASHIMA, loc. cit., S. 262. [3]) Vgl. z. B. F. WEIGERT und J. SHIDEI, Z. physikal. Ch. (B) **9**, 332. 1930. [4]) F. WEIGERT und H. STAUDE, Z. physikal. Ch. **130**, 607. 1927. F. WEIGERT und H. STAUDE und ELVEGÅRD, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 149. 1929. F. WEIGERT und SHIDEI, loc. cit. [5]) F. WEIGERT, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 292. 1929.

In den folgenden Diagrammen werden direkt die Drehungswinkel 2α eingetragen, aus denen sich durch Multiplikation mit 0·015 der Dichroismus berechnen lässt. Die Extinktionskurven der Schichten wurden mit dem Spektrodensograph von GOLDBERG gemessen[1]). Die Konzentrationsangaben der Farbstoffe in den Gelatineschichten entsprechen dem System von WEIGERT und NAKASHIMA[2]), und zwar wird der Farbstoffgehalt in Prozent für das flüssige auf die Glasplatte gegossene Gemisch von Wasser, Gelatine und Farbstoff angegeben.

III. Ergebnisse.

a) Einfluss der Gelatinesorte. Bei der Untersuchung verschiedener Gelatinesorten, die in der Tabelle 1 zusammengestellt sind, wurde bei der Pinachromkonzentration 0·005 % gefunden, dass bei einigen dieselbe Kurvenform für den Photodichroismus auftrat, wie bei WEIGERT und NAKASHIMA, die in der Tabelle mit I bezeichnet wird, bei anderen war dagegen das Hauptminimum bei 580 mμ auf Kosten des Nebenmaximums der Extinktionskurve (vgl. Fig. 6) bei 540 mμ (Typus II) vertieft.

Die Fig. 1 zeigt diesen Unterschied.

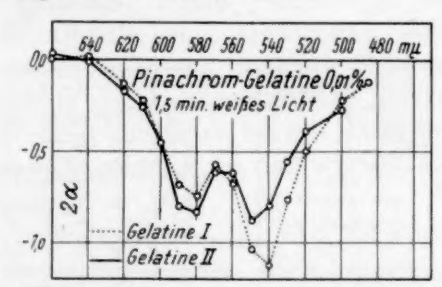


Fig. 1. Einfluss der Gelatinesorte auf den Photodichroismus.

Tabelle 1.

1.	Stoess mittelhart	Fabrik-Nr.	8976	Typus	I.
2.	„ hart	„ „	2392	„	I.
3.	Agfa-Lichtfilter	„ „	6311	„	I.
4.	Schweinfurt	„ „	9474	„	II.
5.	„	„ „	9477	„	II.
6.	Speise-Gelatine Extra-Gold			„	I.

b) Einfluss der Konzentration des Farbstoffes. Es wurden jedesmal 2 Minuten lang Gelatineschichten vom Typus I die 0·01, 0·005, 0·001, 0·0005 und 0·0001 % Pinachrom, Orthochrom, Cyanin

---

1) E. GOLDBERG, Melliands Textilberichte, Nr. 5, 1927. 2) F. WEIGERT und M. NAKASHIMA, loc. cit., S. 261.

und Pinacyanol enthielten, exponiert. Dabei ergaben sich spektrale Verteilungen des Photodichroismus, die in den Kurvenscharen der Fig. 2 bis 5 wiedergegeben sind.

Der Einfluss der Konzentration ist besonders deutlich bei Pinachrom- und Orthochromgelatine (Fig. 2 und 3), und zwar verschiebt sich die photodichroitische Empfindlichkeit um so mehr vom Neben-

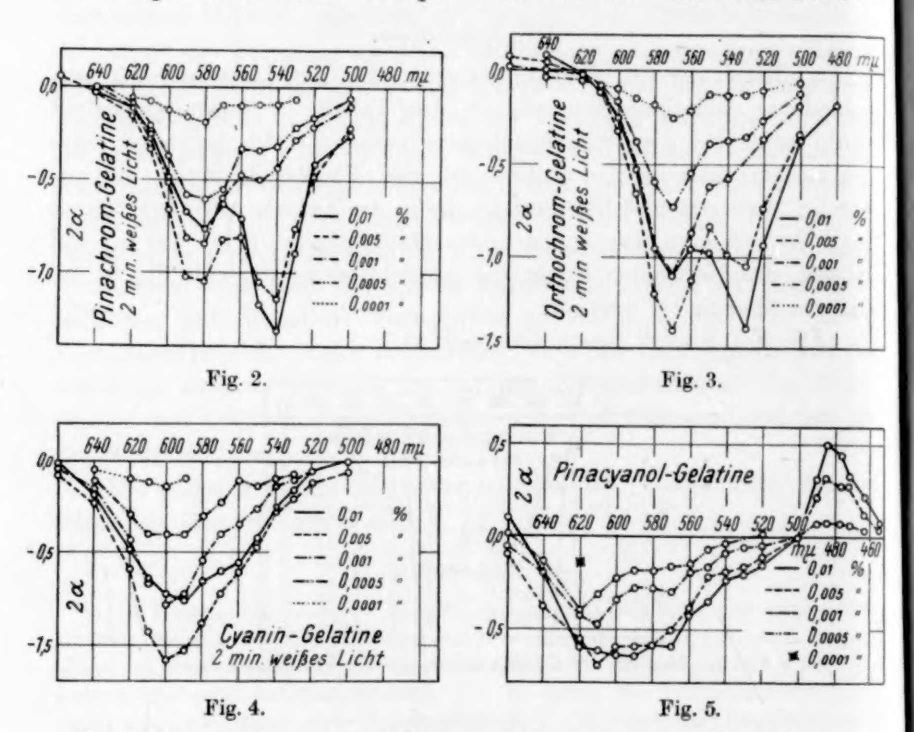


Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 4. Fig. 5.

Fig. 2 bis 5. Einfluss der Farbstoffkonzentration auf den Photodichroismus.

maximum zum längerwelligen Hauptmaximum der Extinktion (vgl. Fig. 6 und 7), je verdünnter der Farbstoff ist. Hierbei fällt auf, dass trotz der geringeren im Hauptmaximum absorbierten Lichtmenge bei den verdünnteren Farbstoffschichten die absolute Stärke des photodichroitischen Effektes grösser sein kann wie bei den konzentrierten Schichten. Dieselbe Verschiebung ist auch bei den Cyaningelatineschichten (Fig. 4) sehr deutlich. Bei Pinacyanolgelatine (Fig. 5) sind die Verhältnisse dadurch komplizierter, dass im kurzwelligen Spektralgebiet und ganz schwach auch im äussersten Rot positive Effekte

auftreten[1]). Diese Positivierung an Pinacyanolgelatineschichten in einigen Spektralgebieten wurde auch kürzlich unabhängig von T. Kondo[2]) beschrieben. Sie wurde früher nur bei Sehpurpurgelatine von Weigert und Nakashima beobachtet[3]).

Je verdünnter die Farbstoffschichten sind, um so mehr nähert sich die Form der spektralen Verteilung des Photodichroismus der im folgenden Abschnitt beschriebenen Form der Extinktionskurven. Die von Weigert und Nakashima gefundenen Unterschiede an den Gelatineschichten sind also dadurch zu erklären, dass die Konzentrationen zufällig ziemlich hoch gewesen sind.

c) Extinktionskurven bei verschiedenen Konzentrationen. An denselben Farbstoffen in Gelatine wurden bei den Konzentrationen 0·01, 0·005 und 0·001 % die Extinktionskurven aufgenommen. Um hier vergleichbare Werte für dieselbe absorbierende Farbstoffmenge zu erhalten, wurden die 0·01 %igen Platten in einfacher, die 0·005 %igen in doppelter und die 0·001 %igen in zehnfacher Schicht gemessen. Damit Täuschungen durch die häufige Reflexion an den Oberflächen ausgeschlossen werden, wurden alle Plattenstücke, die natürlich aus derselben Hauptplatte geschnitten waren, mit Paraffinöl zusammengesetzt. Die Absorptionsverhältnisse sind dadurch allerdings andere als bei den Bestimmungen des Photodichroismus, aber Unterschiede in den Extinktionskurven kommen klar zum Ausdruck.

Die Fig. 6 bis 9 zeigen zunächst, dass bei allen vier Farbstoffen das Beersche Gesetz ungültig ist. Auch hier sind beim Pinachrom und Orthochrom die Verhältnisse am übersichtlichsten. Ganz wie die Minima bei den dichrometrischen Kurven (Fig. 2 und 3) nimmt das kurzwellige Nebenmaximum mit abnehmender Farbstoffkonzentration an Höhe ab, während das langwellige Hauptmaximum ziemlich unverändert bleibt. Bei Cyaningelatine (Fig. 8) tritt das Nebenmaximum nur bei der grössten Konzentration auf, und bei Pinacyanolgelatine

---

[1]) Pinacyanolgelatine wurde früher schon von Weigert und Nakashima (loc. cit.) untersucht. Doch haben diese Forscher damals die Schicht photodichroitisch nicht empfindlich gefunden. Es ist möglich, dass dieser Unterschied gegen die neuen Ergebnisse durch die viel geringere Lichtintensität gedeutet werden kann. Denn damals wurde eine Christiansen-Anordnung mit sehr kleinen Blenden und Autokollimation benutzt, in der das Licht stark geschwächt wurde. [2]) T. Kondo, Z. wiss. Phot. **31**, 193. 1932. [3]) F. Weigert und M. Nakashima, Z. physikal. Ch. (B) **7**, 50. 1930.

(Fig. 9), deren Extinktionskurve sehr kompliziert ist, bleibt das kurzwellige Maximum bei 485 mμ bei allen Konzentrationen unverändert und das hohe langwellige Maximum verschiebt sich mit abnehmender Farbstoffmenge nach Rot. Das positive Maximum der Fig. 5 entspricht dem kurzwelligen Maximum der Extinktionskurve.

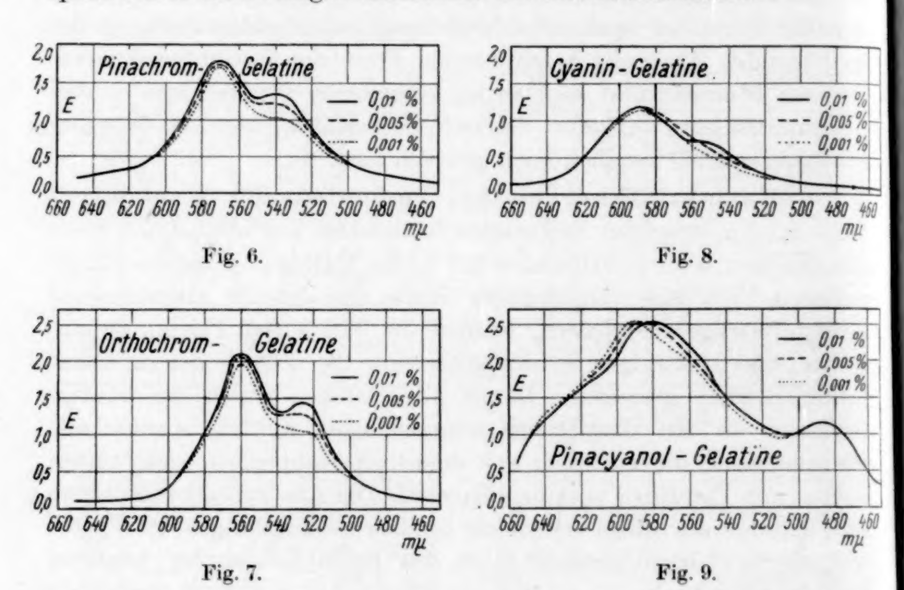


Fig. 6. Fig. 8.

Fig. 7. Fig. 9.

Fig. 6 bis 9. Einfluss der Farbstoffkonzentration auf die Extinktionsspektren.

d) Einfluss der Farbe des Erregungslichtes auf den Photodichroismus. Aus den zahlreichen Messungen bei monochromatischer Erregung der Schichten wollen wir nur einen Versuch an Orthochromgelatine anführen, bei den die Erregungsfarbe mit dem Schwerpunkt bei 577 mμ (Gelbgrün) auf der langwelligen Seite des Hauptmaximums (Fig. 7) lag. In der Fig. 10 sind die dichrometrischen Kurven an einer 0·01 %igen Orthochromgelatineschicht nach 2 Minuten langer Erregung mit weissem Licht und nach 3 und 50 Minuten langer Erregung mit gelbgrünem Licht eingetragen. Während bei weisser Erregung in gewohnter Weise das Nebenmaximum der Extinktion die stärkeren dichroitischen Effekte zeigt, ist es im Gelbgrün gerade umgekehrt, und zwar überwiegt der Effekt beim Hauptmaximum mit einer geringen Verschiebung nach Rot, wie durch den Vergleich mit Fig. 3 ersichtlich ist. Die geringere

allgemeine Stärke der Effekte folgt aus der Lichtschwächung, die das gelbgrüne Filterlicht durch die Einschaltung des CHRISTIANSEN-WEIGERT-Filters in die Apparatur erfährt.

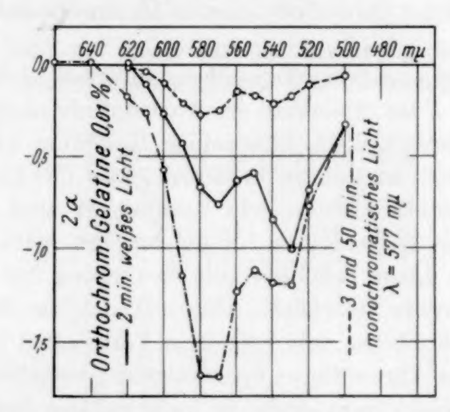


Fig. 10. Einfluss der Farbe des Erregungslichtes auf den Photodichroismus.

IV. Diskussion der Ergebnisse.

Wir wissen jetzt, dass die Form der untersuchten photodichroitischen Spektralkurven nicht allein von der Natur des Farbstoffes, mit dem die Gelatine gefärbt ist, abhängt, sondern dass sie sehr stark durch die Art der Gelatine, die Konzentration des Farbstoffes und die Farbe des erregenden Lichtes beeinflusst wird. Der letzte Einfluss ist nichts anderes als die schon bekannte Farbenanpassung, die allerdings nur unvollkommen ist. Denn da nach Erregung mit gelbgrünem Licht die Durchlässigkeit der Schicht für diese Farbe relativ stärker angewachsen ist als nach Weiss-Erregung, hat sich die Nuance etwas nach Gelbgrün verschoben.

Auf der anderen Seite zeigt aber der Parallelismus der Verschiebung des Minimums des Photodichroismus und des Maximums der Extinktion nach längeren Wellen mit abnehmender Konzentration der Farbstoffe, dass ihr Zustand in der festen Gelatine mit der Konzentration veränderlich ist. Ohne speziellere Annahmen kann man sich vorstellen, dass der Farbstoff in zwei lichtempfindlichen Modifikationen mit verschiedenen Extinktionskurven vorkommt, und dass mit abnehmender Farbstoffkonzentration die Modifikation mit dem kurzwelligen Extinktionsmaximum relativ schneller abnimmt als die andere mit dem langwelligen Maximum. Hieraus folgt

unmittelbar auch die Tatsache einer unvollkommenen Farbenanpassung, denn in gelbgrünem Licht wird die Modifikation mit dem langwelligen Extinktionsmaximum relativ stärker beansprucht als die andere, so dass das kurzwellige photodichroitische Maximum sich nur schwach ausbilden kann.

Dagegen folgt aus dieser Vorstellung zunächst noch nicht, warum in den Fig. 2 bis 5 bei Abnahme der Farbstoffkonzentration und der absorbierten Lichtmenge das langwellige Maximum absolut grösser werden kann. Hier ist nun zu bedenken, dass die Lichtverhältnisse in unseren Farbstoffschichten sehr kompliziert sind, und dass die vorderen Teile als Lichtfilter für die hinteren wirken. Wenn wir also mit weissem Licht belichten, gilt dies streng nur für die zuerst durchstrahlte vordere Oberfläche, während sich die Energie bei den hier untersuchten blauen und violetten Farbstoffen im Innern der Schicht nach dem kurzwelligen Spektralgebiet verschiebt.

Wie stark diese Filterwirkung ist, geht aus den drei Fig. 11 bis 13 hervor, die in folgender Weise gewonnen wurden. Der Versuch zu Fig. 11 wurde an zwei übereinanderliegenden Orthochromschichten von 0·005% angestellt. Die beiden Plattenstücke für Fig. 12 und 13 hatten die Konzentration 0·01 und 0·001%, aber die Reihenfolge bei der Durchstrahlung war in beiden Fällen verschieden. Die Belichtungszeit war in allen Fällen 1·5 Minuten, und da die gesamte durchstrahlte Farbstoffmenge im ersten Fall 0·01%, in den beiden anderen 0·011% entsprach, also praktisch gleich war, war eigentlich überall dieselbe photodichroitische Kurve zu erwarten. Die ausgezogenen Kurven der Fig. 11 bis 13 zeigen, dass dies durchaus nicht der Fall ist, und die gestrichelten, wie sich der Photodichroismus auf die einzeln gemessenen Schichten verteilt.

Der allgemeine Habitus der Kurvenform (tiefes Hauptminimum bei geringen, tiefes Nebenminimum bei hohem Farbstoffgehalt), wie er sich aus den Konzentrationen der Platten ergibt, kommt in allen Fällen zum Ausdruck, aber man erkennt auch, dass die relative Tiefe der beiden Minima davon abhängt, ob die Schicht vorn oder hinten lag, also vom weissen oder blauen Licht getroffen wurde. So ist die hintere Schicht der Fig. 11 trotz derselben Konzentration 0·005% im Vergleich zur vorderen etwas „blau angepasst“. Ebenso die hinten liegende 0·001%ige Platte in Fig. 12 im Vergleich zur vorn liegenden von Fig. 13. Unter Berücksichtigung der inneren Filterwirkungen der Schichten lässt sich die Kurvenform durch die Erscheinung der Farben-

anpassung übersehen. Die absolute Vertiefung des Hauptminimums bei Verdünnung des Farbstoffes folgt einfach daraus, dass das erregende Licht in den hinteren Teilen der Schicht, weniger blau, also gelblicher ist als bei den dunkleren Schichten.

Die Frage nach der Natur der zur Erklärung der Erscheinungen angenommenen beiden empfindlichen Farbstoffmodifikationen kann

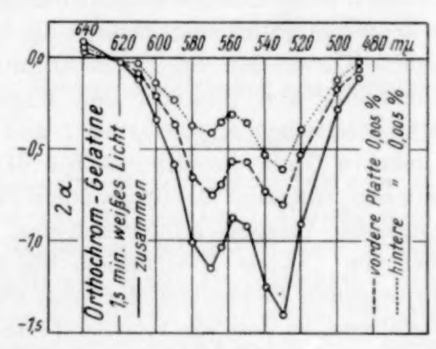


Fig. 11.

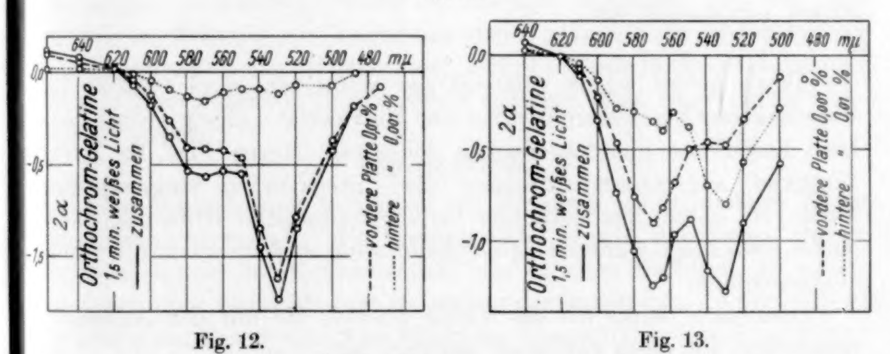


Fig. 12. Fig. 13.

Fig. 11 bis 13. Verteilung des Photodichroismus auf zwei hintereinander liegende Schichten.

man durch eine Überlegung beantworten, über die Prof. Weigert mit Herrn Matulis gleichzeitig an anderer Stelle (Kollch. Beih.) berichten werden. Nach Versuchen, die nach Abschluss der vorliegenden Untersuchung in der Leipziger photochemischen Abteilung durchgeführt wurden, sind die Erscheinungen der Photoanisotropie auf die photochemischen Veränderungen von Bindemittelteilchen, „Elementarfasern" zurückzuführen, die dichroitisch durch Farbstoffadsorption

angefärbt sind. Bei Gegenwart von wenig Farbstoffmolekülen sind die Elementarfasern monomolekular damit bedeckt. Das Extinktionsmaximum dieser Adsorptionssysteme ist nach Rot im Vergleich zum Extinktionsmaximum grösserer Farbstoffteilchen verschoben, die bei Anreicherung des Farbstoffes in der Schicht vorhanden sind. Das gleichzeitige Auftreten der monomolekularen Adsorptionsschichten und der grösseren den Fasern adhärierenden anisodiametrischen Farbstoffteilchen, die beide lichtempfindlich sind, bedingt die Veränderung der photodichrometrischen Kurven mit der Konzentration.

Mit dieser Vorstellung von Weigert und Matulis lassen sich schon jetzt die dichrometrischen Kurventypen I und II (Fig. 1) und die verschiedene relative Tiefe der Minima für die verschiedenen Gelatinesorten verstehen, trotzdem für die genauere Festlegung dieser Erscheinung noch spezielle Versuche erforderlich sind. Man kann sich vorstellen, dass bei den „Typus I"-Gelatinen die Oberflächenentwicklung der adsorbierenden Elementarfasern eine andere ist als bei den „Typus II"-Gelatinen, so dass die relative Verteilung des Farbstoffes auf adsorbierte Moleküle und grössere Komplexe in beiden Fällen verschieden ist.

Diese Arbeit wurde während des Wintersemesters 1930/31 im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Leipzig ausgeführt. Dem Leiter der photochemischen Abteilung, Herrn Prof. Dr. Fritz Weigert, auf dessen Anregung die Untersuchung vorgenommen wurde, sei es mir gestattet hier für die freundliche Hilfe und zahlreiche Ratschläge während deren Ausführung meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Gleichfalls danke ich der Firma Solvay, die mir das Auslandsstipendium für diese Zeitdauer gewährt hat.

Die Ultraviolettabsorption der Aldehyde.

Von

H. Conrad-Billroth.

(Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 8. 33.)

Es werden die Absorptionsspektren von acht normalen und vier verzweigten Aldehyden mitgeteilt.

Einleitung.

Die Absorptionsbande der Körper, die eine $C=O$-Bindung enthalten, liegt nur bei den Ketonen, Aldehyden und Säurechloriden (nicht aber bei Säuren und Estern) so, dass ihr Maximum in ein mit Quarzoptik in Luft erfassbares Frequenzgebiet fällt. Die Ketonreihe wurde bereits von K. L. Wolf[1]) und seinen Mitarbeitern systematisch bearbeitet, während über Aldehyde bis jetzt lediglich Spezialuntersuchungen (Halbacetalbildung in Alkohol) vorliegen. Da mir das chemische Material zur Verfügung steht, habe ich die systematische Untersuchung in Angriff genommen und es soll nun in der vorliegenden Arbeit über Aldehyde und in einer späteren über Säurechloride berichtet werden.

Experimentelles.

Die Methode der Aufnahme der Spektren ist an anderer Stelle beschrieben worden[2]). Als Lösungsmittel wurde durchwegs Hexan verwendet und die Konzentration war in allen Fällen 0·015 molar. Angaben über Herkunft und Reinigung der Substanzen finden sich in den Arbeiten über den Raman-Effekt der hier untersuchten Aldehyde[3]).

Unmittelbar vor der Aufnahme wurden alle Körper nochmals destilliert und in einem zugeschmolzenen Rohr eingewogen, das dann unter Hexan zertrümmert wurde. Die Aufnahme war in den meisten Fällen 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunde nach der Destillation beendet.

Durch diesen Vorgang sollte einer Oxydation der manchmal recht leicht angreifbaren Substanzen durch den Luftsauerstoff vorgebeugt werden. Die meisten Kurven haben zwei Aufnahmen mit 2 und 5 cm

[1]) K. L. Wolf, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 35. 1929; **5**, 124. 1929. [2]) H. Conrad-Billroth, Z. physikal. Ch. (B) **14**, 122. 1931. [3]) F. Köppel, K. W. F. Kohlrausch, A. Pongratz, wird demnächst in der Z. physikal. Ch. (B) erscheinen.

Schichtdicke und verschiedenen Lösungen zur Grundlage, so dass das gewonnene Zahlenmaterial als besonders gesichert anzusehen ist.

Eine Bemerkung über Acetaldehyd soll hier noch angefügt werden. Meine Extinktionswerte für diesen Körper weichen bedeutend von denen von K. L. Wolf[1]) ab. Da dieser Autor einen ähnlich niederen Wert von Shou[2]) durch Verunreinigungen erklärt, soll hier die Vorgeschichte der Substanz mitgeteilt werden:

Herkunft Kahlbaum, zweimalige Destillation in der Kolonne, das erste Mal mit 1 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure $Kp._{726}$: 20·4 bis 21·0, dann Raman-Aufnahme. Nachher nochmalige gewöhnliche Destillation.

Tabelle.

Zeile	Radikal (R)	Aldehyd $R-C\langle^{O}_{H}$	Methylketon $R-C\langle^{O}_{CH_3}$	Frequenzdifferenz
1	CH_3-	34500 10·2	35850	1350
2	C_2H_5-	34400 17·1	35760	1360
3	C_3H_7-	34200 20·5	35540	1340
4	C_4H_9-	34200 33·2	35540	1340
5	$C_5H_{11}-$	34200 22·2		
6	C_6H_{13}	34200 24·4	35540	1340
7	$C_7H_{15}-$	34200 22·5		
8	$C_8H_{17}-$	34200 21·4		
9	CH_3 CH_3 $>CH-CH_2-$	34200 25·8	35290	1090
10	CH_3 CH_3 $>CH-$	33750 18·0	35150	1400
11	C_2H_5 CH_3 $>CH-$	33750 30·1		
12	CH_3 CH_3-C- CH_3	33900 16·5	34870	970

Die obere Zahl bedeutet die Lage der Bande in cm^{-1}, die untere die Extinktion des Maximums. Die Frequenzwerte der Methylketone stammen von K. L. Wolf.

[1]) K. L. Wolf, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 165. 1931. [2]) Shou, J. Chim. physique **1929**, 665.

Einwaage und Aufnahme mussten bei einer Raumtemperatur erfolgen, die über den Siedepunkt der Substanz lag. Es ist natürlich nicht vollkommen ausgeschlossen, dass trotz Verwendung vorgekühlter Geräte und Lösungsmittel und trotz aller Sorgfalt beim Manipulieren etwas Aldehyd entwichen ist; es könnte dies z. B. anlässlich der zur Messung notwendigerweise erfolgten Erwärmung der Lösung geschehen sein. Mein Wert hat deshalb vielleicht trotz der erreichten Übereinstimmung bei zweimal ausgeführter Einwaage und Messung nicht volle Sicherheit.

Die Zahlenwerte der gemessenen Körper sind in der Tabelle (S. 316) und das Kurvenmaterial im Anhang zusammengestellt.

Diskussion.

Zunächst sollen die Frequenzwerte der Aldehydmaxima mit denen der analog gebauten Methylketone verglichen werden. Wie man aus der Tabelle ersieht, ist der Abstand der Maxima der Aldehyde von denen der entsprechenden Ketone für normale Derivate fast genau konstant, nämlich 1350 cm^{-1}. Für die Körper mit verzweigten Ketten ist diese Konstanz nicht mehr so gut, doch ist der Gang der Werte ein derart ähnlicher, dass man es zweifellos mit einer gleichartigen Beeinflussung des Chromophors durch die angehängten Kohlenwasserstoffreste zu tun hat.

Die Lage der Bande scheint bei beiden Körperklassen nur von der „Ordnung" des der Aldehydgruppe benachbarten C-Atoms abzuhängen. Unter „Ordnung" soll dabei die Anzahl der mit diesem Kohlenstoffatom verbundenen Gruppen mit Ausnahme der Aldehyd- bzw. Methylketongruppe verstanden werden. Man kann diese Abhängigkeit in der Tabelle sofort feststellen, wenn man beachtet, dass das betreffende C-Atom bei den Körpern in Zeile 1 von nullter Ordnung, in Zeile 2 bis 8 und 9 primär, in Zeile 10 und 11 sekundär und in Zeile 12 tertiär ist. Die Übereinstimmung der Werte von Körpern gleicher Ordnung ist besonders bei den Aldehyden eine sehr gute; lediglich Propionaldehyd bildet eine Ausnahme. Bemerkt sei noch, dass auch K. L. Wolf ähnliche Feststellungen an den Ketonen gemacht hat und dass man die gleiche Art der Beeinflussung der $C=O$-Bindung im Raman-Effekt wiederfindet, wobei sogar dieselbe Ausnahme auftritt.

Eine weitere Diskusion der auftretenden Verschiebungen wird deswegen schwierig, weil der Einfluss der CH_3- und CH_2-Gruppe auf

die Bandenlage überhaupt gering ist und dazu noch die Bestimmung des Maximums bei den breiten, flachen Banden nur ungenau durchgeführt werden kann; auch liegen infolge der freien Drehbarkeit um die einfache Bindung keine definierten geometrischen Verhältnisse vor, die man mit den Absorptionsdaten in Zusammenhang bringen könnte.

Anhang.

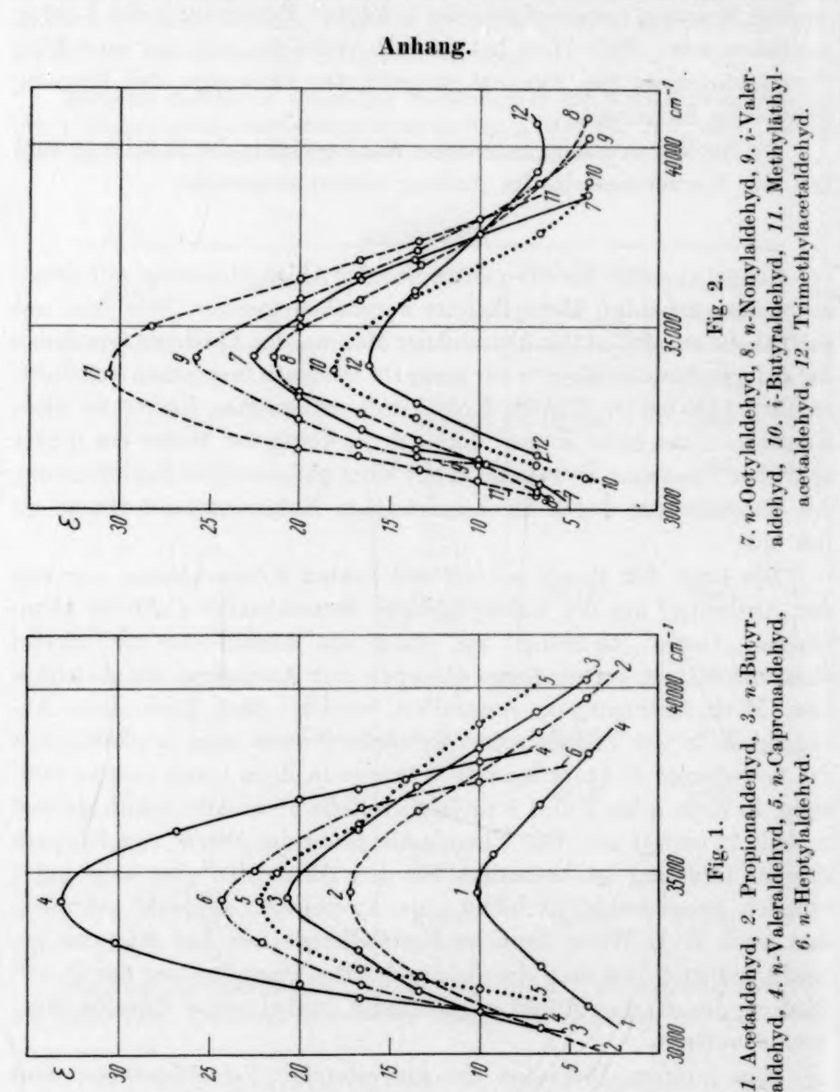


Fig. 1.

1. Acetaldehyd, *2.* Propionaldehyd, *3. n*-Butyraldehyd, *4. n*-Valeraldehyd, *5. n*-Capronaldehyd, *6. n*-Heptylaldehyd.

Fig. 2.

7. n-Octylaldehyd, *8. n*-Nonylaldehyd, *9. i*-Valeraldehyd, *10. i*-Butyraldehyd, *11.* Methyläthylacetaldehyd, *12.* Trimethylacetaldehyd.